

Oxidación catalítica de los sulfocianuros por el Peróxido de Hidrógeno

POR EL
DR. JOAQUIN PEREZ CONESA

I

INTRODUCCION

Este trabajo tuvo su origen al intentar comprobar cualitativamente la presencia de hierro en una solución de wolframato. Se intentó observar si aparecía la coloración roja característica de las sales férricas, con sulfocianuro; para lo cual, primeramente, se trató de oxidar la sal ferrosa que pudiera contener la solución, a sal férrica, con peróxido de hidrógeno, de concentración desconocida, ya que en ese momento no se disponía de ácido nítrico (la determinación no se hacía en un laboratorio de química). Una vez realizada esta oxidación y acidificada la solución se añadieron unas gotas de solución de un sulfocianuro alcalino y se observó que el débil color rojo formado desapareció rápidamente, al mismo tiempo que se desprendía gran cantidad de calor.

Se intentó reproducir este ensayo, en las mismas condiciones, con soluciones de otras sales. Primeramente, con solución de alumbre férrico —a la que no hubo necesidad de añadirle peróxido de hidrógeno— por estar el hierro, ya, al estado trivalente, y, después, con solución de sulfato ferroso comercial, previamente oxidado con «perhidrol». Se observó que la reacción no tenía carácter exotérmico y el color rojo persistía durante bastante tiempo (mucho más tiempo en la solución de alumbre férrico).



Se supuso, en un principio, que quizás fuera debido a las concentraciones del sulfocianuro como reactivo y del peróxido de hidrógeno como oxidante (disoluciones diluídas) usadas en estos intentos de reproducción; pero, a pesar de trabajar, después, con soluciones concentradas de ambas sustancias, no se manifestaron las características de la reacción inicial, —desprendimiento notorio de calor— origen de este trabajo.

Sólo había, pues, que suponer que el wolframato ejerciera una acción aceleradora del proceso, en tal grado, que se manifestara en forma de súbito desprendimiento de calor. Esta suposición fué ratificada al realizar la reacción con las mismas soluciones antes utilizadas, sólo que añadiendo también una determinada cantidad de solución de wolframato. En todos los ensayos realizados de esta forma, se puso de manifiesto la certeza de tal suposición. Es decir, la reacción transcurría rápidamente, al mismo tiempo que se desprendía gran cantidad de calor, *cuando se realizaba en presencia de wolframato sódico*.

Estos ensayos se realizaron todos en medio ácido, por la imposibilidad de producirse la reacción coloreada en medio básico.

* * *

En la búsqueda de datos que nos aportaran algún conocimiento sobre la reacción mencionada, nos encontramos con algunas notas, que, si bien no están relacionadas muy directamente con el tema de nuestro trabajo, nos fueron de mucha utilidad para la dilucidación del fenómeno observado.

BRODE (1) nos ha referido la importancia analítica de la actividad catalítica de los ácidos molíbdico y wolfrámico. Y así, en una nota de la obra de TREADWELL (2) se hace mención a la acción catalítica del ácido molíbdico en una reacción parecida a la que aquí se estudia, pues de todos es conocida la gran analogía que existe entre haluros y sulfocianuros:



y la nota dice: «Según R. Rothmund (Communication VIII Internat. Congress, vol. 26, pág. 611), esta reacción se verifica con más rapidez si se añade ácido molíbdico».

(1) J. BRODE, *Z. Physik, Chem.*, 37, 257 (1901) (Rf./ Kalthoff and Belcher, «Volumetric analysis», III.—Interscience Publishers, Inc. N. Y. 1947).

(2) F. P. TREADWELL, *Tratado de Química Analítica*, II-598. Sexta ed. española, M. Marín, Barcelona, 1945.



De forma análoga, KOLTHOFF (3) utiliza la acción catalítica del molibdato en la determinación iodométrica del peróxido de hidrógeno, que es especialmente útil en el análisis de soluciones diluídas de peróxido y en la determinación del mismo en presencia de sustancias que reaccionan lentamente con el yodo liberado, v. g.: la determinación del peróxido de hidrógeno en presencia de alcohol amílico (4). En el método analítico dado, dice, que, si no se utiliza molibdato, no se ha de valorar con tiosulfato antes de 15 minutos.

F. A. PHILBRICK (5) también indica el uso de la acción catalítica del molibdato en la determinación iodométrica del peróxido de hidrógeno y dice que la reacción entre el ácido iodohídrico y el peróxido de hidrógeno transcurre lentamente y este último se descompone por la acción catalítica de los iones yoduro, «por tanto es mejor catalizar la oxidación del yoduro con un poco de molibdato amónico. Así el yodo liberado se puede valorar con tiosulfato».

Y cuando BRODE estudia la descomposición del H_2O_2 por el ácido iodohídrico, dice que, además de los óxidos de molibdeno y wolframio, los sulfatos de cobre y de hierro (ferroso) aceleran catalíticamente dicha descomposición, en lo que está de acuerdo con BOHSSON y ROBERTSON, que también estudian la catálisis por las sales de hierro y cobre (6).

En general, el efecto de la catálisis sobre la velocidad de la reacción peróxido de hidrógeno-yoduro, ha sido estudiado por muchos investigadores, entre otros, W. MANCHOT y O. WILHELMS (7) (8), TRAUBE (9) y F. GLASER (10).

La consideración de las grandes analogías que existen entre los ácidos cianhídrico y sulfocianhídrico, por una parte, y los hidrácidos de los halógenos, por otra, tanto en sus propiedades físicas como químicas (a los primeros se les denomina, a veces, pseudohalógenos); las referencias hasta ahora vistas sobre la acción catalítica de wolframatos y molibdatos

(3) I. M. KOLTHOFF, *Z. Anal. Chem.*, **60**, 400 (1921).

(4) H. MENZEL, *Z. Physik. Chem.* **105**, 424 (1923). (Ref./ Kollthoff and Belcher, «Volumetric Analysis», III, Interscience Publishers, Inc., N. Y., 1957).

(5) F. A. PHILBRICK AND E. J. HOLMYARD, *Theoretical and Inorganic Chemistry*, 382. New Revised Edition 1956 (J. M. Dent and sons Ltd. London).

(6) BOHSSON AND ROBERTSON, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 2493 y 2512 (1928). (Ref./ P. Pascal *Traité de Chimie Minérale*, I, 399. Masson et Cie. Editeurs, Paris, 1932).

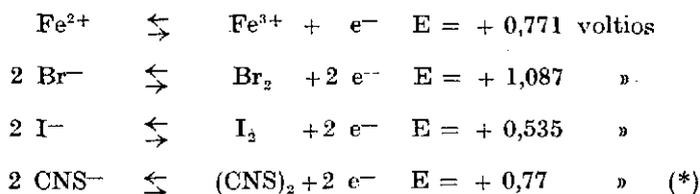
(7) W. MANCHOT UND O. WILHELMS, *Ber.*, **34**, 2479 (1901). (Ref./ Kollthoff and Belcher, «Volumetric analysis», III, 282. Interscience Publishers, Inc., N. Y., 1957).

(8) W. MANCHOT UND O. WILHELMS, *Ann.* **325**, 93-105 (1902). (Ref./ Kollthoff and Belcher, «Volumetric analysis», III, 282. Interscience Publishers, Inc. N. Y., 1957).

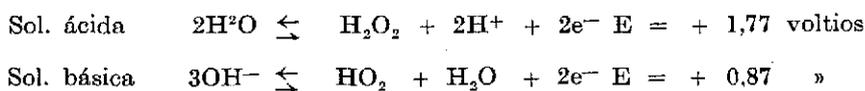
(9) M. TRAUBE, *Ber.*, **17**, 1062 (1884). (Ref./ Kollthoff and Belcher, «Volumetric analysis», III, 282. Interscience Publishers, Inc. N. Y., 1957).

(10) W. MANCHOT UND F. GLASER, *Z. Anorg. u. Algem. Chem.*, **27**, 420 (1901). (Ref./ Kollthoff and Belcher, «Volumetric analysis», III, 282. Interscience Publishers, Inc. N. Y., 1957).

en la oxidación de los haluros por H_2O_2 , y los potenciales de los pares de oxidación-reducción (que representamos con signos contrarios a los dados por muchos libros anglosajones, siguiendo el criterio de esta Universidad y de muchos autores, es decir, signo negativo para los reductores y positivo, para los oxidantes).



así como los potenciales del peróxido de hidrógeno (12):



nos llevó a pensar nos encontrábamos con un caso completamente análogo al de la oxidación de los haluros o sales ferrosas por peróxido de hidrógeno, y nos quedaba completamente explicada la rápida desaparición del color rojo del sulfocianuro férrico. El peróxido de hidrógeno destruía rápidamente, por oxidación, el sulfocianuro alcalino (en presencia de wolframato).

La primera referencia más directamente relacionada con la oxidación de sulfocianuros por el peróxido de hidrógeno, nos la dió una cita de la obra de KOLTHOFF (13). Consultado el trabajo original (14), se observó que su autor, E. SCHULEK, estudia esta reacción y otras análogas en medio exclusivamente básico.

COHEN y PIEPENBROEK (15) al estudiar la determinación de haluros en presencia de sulfocianuros, recomienda eliminar los últimos por oxidación con «perhidrol», en solución ácida.

SCHULEK (14), había efectuado experiencias encaminadas a la destruc-

(*) Según LATIMER (11), BIERRES y KIRSCHVEN, encuentran que el $(\text{SCN})_2$ se halla como agente oxidante entre el bromo y el yodo.

(11) WENDEL M. LATIMER, *Oxidation Potentials*, 138, New York Prentice - Hall Inc. Second Edition, 1953.

(12) Id., pág. 340.

(13) KOLTHOFF AND STENGER, *Volumetric analysis*, II, 267, Interscience Publishers, Inc. New York, 1947.

(14) ELEMER SCHULEK, *Z. Anal. Chem.*, 112, 415 (1938).

(15) COHEN AND PIEPENBROEK, *Z. Anal. Chem.*, 99, 258 (1934).

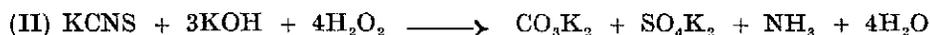
ción de grandes cantidades de cianuro y logra destruir hasta un gramo en cinco-diez minutos, calentando con peróxido de hidrógeno en medio fuertemente básico. Así logra establecer la reacción:



y supone que, al actuar el peróxido de hidrógeno sobre el sulfocianuro alcalino, se producirá, primero, cianato alcalino que, inmediatamente después, se descompondrá hidrolíticamente en carbonato potásico y amoníaco. También hace notar que la reacción es exotérmica y que, para que se produzca, basta un simple calentamiento a ebullición.

En cambio, O. MASSON (16) (17) encuentra que el cianuro potásico, a temperatura ordinaria, da con H_2O_2 , cianato potásico, carbonato potásico y carbonato amónico y que no hay desprendimiento de oxígeno mientras queda cianuro sin descomponer.

SCHULEK (14) observa que, en solución alcalina, la reacción entre sulfocianuros y peróxido de hidrógeno, se produce de forma análoga sólo que en dos fases. En la primera fase, el azufre del sulfocianuro se oxida a ácido sulfúrico. En segunda fase, el cianuro así producido se descompone en carbonato y amoníaco, según la reacción (I). La reacción completa la representa así:



y hace constar que la reacción (I) transcurre cuantitativamente, en cambio la (II) transcurre, aproximadamente, en un 98 % en la dirección señalada. Como producto secundario de dicha reacción (II) comprueba siempre la existencia de nitritos.

Estas reacciones las utiliza analíticamente para reconocer y determinar Br^- y Cl^- en presencia de CN^- o SCN^- pero no en presencia de I^- .

V. F. SCHUSTER (18), en sus trabajos acerca de la acción del «perhidrol» sobre los sulfocianuros, nos muestra reacciones análogas efectuadas también en medio básico.

Una reacción análoga se produce cuando el sulfocianuro es oxidado por el hipobromito:



(16) O. MASSON, *J. Chem. Soc.*, 91, 1449 (1907).

(17) O. MASSON, *Proc. Chem. Soc.*, 23, 117 (1907). (Rf/. C. Schumb. N. Satterfield and L. Wolworth, «Hydrogen peroxide», 401.—Reinhold Publishing Corporation, New York, 1955).

(18) FRITZ SCHUSTER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 186, 253 (1930).



a la que KOLTHOFF le da aplicación analítica, para determinar sulfocianuros volumétricamente, con solución valorada de hipobromito cálcico (19). Reacción en la que F. SOLYNOŠI (20) estudia la acción catalítica de tetróxido de osmio.

En los párrafos anteriores se ha ido resumiendo toda la información conseguida sobre estas reacciones, información que se limita a procesos en medio básico, pero que no hace referencia a los que tienen lugar en medio neutro o en medio ácido.

A través de lo que llevamos visto hasta ahora, se ha tratado de dar una explicación lógica a la desaparición del color rojo del sistema $\text{SCN}^- + \text{Fe}^{+3} + \text{WO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ cuando se le añade peróxido de hidrógeno. Explicación basada en el estudio de la reacción $\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{cat.}$ y los potenciales de los pares: I_2/I^- , $\text{SCN}^-/(\text{SCN})_2$, Br_2/Br^- , $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ y del H_2O_2 . Esta explicación queda reafirmada al tener en cuenta que SCHULEK (14) y SCHUSTER (18) oxidan el sulfocianuro en medio fuertemente básico y en este medio el potencial normal del peróxido de hidrógeno es tan solo + 0,87 volt., mientras que en medio ácido (en el que se nos produce el fenómeno) su potencial es +1,77 volt. Por lo tanto, notoriamente superior, más oxidante, que en medio básico. Es decir, que parece lógico suponer que si el peróxido de hidrógeno es capaz de oxidar a los sulfocianuros alcalinos en medio básico, con mayor razón, también los debe oxidar en medio ácido, por su mayor potencial en este medio.

Se sabe, que, en general, la velocidad de reacción de las acciones oxidantes del peróxido de hidrógeno es mayor en medio básico que en medio ácido, ocurriendo algo semejante con las velocidades de descomposición de esta substancia. Este hecho lo recoge, por ejemplo, de forma explícita, MOELLER (21). El peróxido de hidrógeno, indudablemente, tendría un campo de aplicación infinitamente mayor que el que tiene, sobre todo en análisis cuantitativo, si su velocidad de reacción, como oxidante, en medio ácido, no fuera tan lenta. Si en el futuro se consigue el conocimiento de catalizadores adecuados, que aceleren debidamente esas reacciones de oxidación, es muy posible que el peróxido de hidrógeno alcance más aplicaciones, muy superiores a las actuales, en las determinaciones cuantitativas.

(19) KOLTHOFF AND BELCHER, *Volumetric analysis*, III, 590. (Interscience Publishers, Inc. New York, 1957).

(20) F. SOLYNOŠI, *Chemist-Analyst*, 49, 12 (1960).

(21) T. MOELLER, *Química Inorgánica*, 456 (1.ª edición española, Editorial Reverte, S. A., 1956).



II

CATALISIS

Se ha visto el importante papel que desempeña, en la reacción sulfocianuro + peróxido de hidrógeno, la adición de una pequeña cantidad de wolframato. Sin embargo, en ninguna de las citas y trabajos hallados, salvo en tres de los de SCHULEK (22), (23), (24), y sin dar detalles, se habla de la acción particular que puedan desempeñar sustancias del tipo wolframato en la activación de la reacción entre el sulfocianuro y el peróxido de hidrógeno. Por el contrario nos hablan (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9), (10) de la acción del molibdato, wolframato y óxidos de molibdeno sobre la cinética de la reacción:



Todo esto y la suposición de que la acción particular del wolframato sobre nuestra reacción no fuera específica es lo que nos ha llevado, antes de seguir adelante en nuestro trabajo, a ensayar el ácido molíbdico y otras posibles sustancias que pudieran actuar como activadoras o catalizadoras de la reacción, comparando su eficacia entre sí y en los distintos medios en que pueden actuar.

Con el fin de llevar una sistemática con un cierto criterio de ordenación, nos hemos documentado, en lo posible, sobre distintas sustancias que pudieran catalizar reacciones análogas a la que nos ocupa o bien que pudieran favorecer la descomposición homogénea del peróxido de hidrógeno y, por tanto, influir en la cinética de la reacción a que venimos haciendo referencia.

(22) E. SCHULEK, E. PUNGOR AND J. TROMPLER, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **4**, 411-16 (1954).

(23) *Id.*, 417-22 (1954).

(24) *Id.*, 423-28 (1954).



Ya se ha mencionado la acción catalítica de los molibdatos y wolframatos sobre la reacción $IK + H_2O_2$, así como la acción de los sulfatos de hierro (ferroso) y cobre sobre la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno por el ácido iodhídrico.

La catálisis producida por las sales férricas y cúpricas también ha sido estudiada por BOHNSON y ROBERTSON (6). Y G. A. BOGDANOV dice que el sulfato de cobre, en la reacción del peróxido de hidrógeno con la hidracina, no producía un efecto catalítico apreciable, pero cuando están presentes pequeñas cantidades de sales ferrosas, la reacción se produce rápidamente (25).

El mecanismo de la catálisis del molibdato en iodometría supone, previamente, la formación de un permolibdato intermedio; aunque algunos autores, como por ejemplo, D. V. RAMANA RAO (26) afirman que no ocurre así en algunos casos sino que explican otro mecanismo, por la formación de un IO_2Mo , de gran potencial de oxidación.

A pesar de la teoría de D. V. RAMANA RAO, nos decidimos a ensayar, como posibles catalizadores, primeramente, aquellos compuestos que ellos de por sí, o por la acción del peróxido de hidrógeno, tengan un enlace $-O-O-$; es decir, perácidos como el pertánico, percrómico, perbórico, etc.

Los elementos que forman perácidos o perióxiácidos muy fácilmente son los del subgrupo A de los grupos IV y VI del sistema periódico (27), (28) así como el boro y algunos de los elementos de los subgrupos B de dichos grupos, aunque éstos no lo hagan tan fácilmente (29). La estabilidad de estos perácidos aumenta al aumentar el volumen atómico, dentro de cada grupo.

También nos decidimos a ensayar las sales de cerio, ya que, según A. JOB (30), el peróxido de hidrógeno oxida las sales de cerio en medio ácido y básico, formando peróxidos inestables de fórmula CeO_3 y que, probablemente, conducen a un cuarto grado de oxidación, CeO_4 .

(25) G. A. BOGDANOV AND N. N. PETIR, *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, **12**, 369 (1942). (Rf. Chem. Abs., **37**, 3233, 1943).

(26) D. V. RAMANA RAO, *J. Sci. Ind. Research (India)*, **15 B**, 668-9. (Rf. Chem. Abst., **51**, 7222 a, 1954).

(27) N. V. SIDWICK, *Chemical Elements and Their Compounds*, II, 871 (Firtz edition, 1951, University Press, Oxford).

(28) EMELEUS AND ANDERSON, *Modern Aspects of Inorganic Chemistry*, 374 Roudlage, Kegan Paul, London, Second Revised and Reset Edition, 1952.

(29) J. V. MELLOR, *Inorganic and Theoretical Chemistry*, **1**, 960 (Longmans, Green and Co. N. Y., 1932).

(30) A. JOB, *Thésés*, Paris, 1899. (Rf. P. Pascal, «Traité de Chimie Minerale, I, 401. Masson et Cie. Editeurs, Paris, 1932).

TÉCNICA EMPLEADA

En una serie de tubos de ensayo, se pusieron 5 mls. de SCNK 0,1N, 1 ml. de solución del posible catalizador y 5 mls. de NaOH 2N (en los que se iba a investigar la acción catalítica en medio básico), y, por el contrario, se suprimió el hidróxido sódico y se puso 1 ml. de ClO_4H 0,5M, para los de medio ácido.

Todas las soluciones con las que se trataba de investigar su posible acción catalizadora se prepararon al 5 %.

Al mismo tiempo, en una placa de gotas se dispuso, en cada uno de sus pocillos, de una solución saturada de alumbre férrico, con el fin de ir ensayando, cada 15 segundos, la presencia de SCN^- en cada uno de los tubos de ensayo.

De esta forma obtuvimos los siguientes resultados:

MEDIO ACIDO

SO_4Cu	Se aprecia concentración, todavía considerable, después de 1 hora.
SO_4Cu SO_4Fe	{ Destrucción: 12 m.
CrO_4H_2	Se aprecia concentración, todavía considerable, después de 1 hora.
SO_4Fe	Destrucción: 15 m.
MoO_4Na_2 Cl_2Ba	{ Destrucción: 0,5 m.
MoO_4Na_2	Destrucción: 0,5 m.
SO_4Mn	Se aprecia concentración, todavía considerable, después de 1 hora.
Oxalato de cerio	Idem.
VO_3Na	Idem.
$\text{CH}_3\text{-COO} \cdot \text{UO}_2$	Idem.
SO_4TiO	Destrucción: 20 m.
NO_3H	Destrucción: 18 m.
Cl_2Sn	Se aprecia concentración, todavía considerable, después de 1 hora.
WO_4Na_2	Destrucción: 0,5 m.

MEDIO BASICO

SO_4Cu	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	↓	Se aprecia concentración, todavía considerable, después de 1 hora.
SO_4Cu SO_4Fe	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ $\text{Fe}(\text{OH})_2$	↓ ↓	Idem.
CrO_4H_2			Idem.
SO_4Fe	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	↓	Idem.
MoO_4Na_2			Destrucción: 2 minutos.
MoO_4Na_2 Cl_2Ba			Destrucción: 2 minutos.
SO_4Mn			Se aprecia concentración, todavía considerable, después de 1 hora.
Oxalato de cerio			Idem.
VO_3Na			Idem.
$\text{CH}_3\text{-COO} \cdot \text{UO}_2$			Idem.
SO_4TiO_2			Idem.
NO_3H			Idem.
WO_4Na_2			Destrucción: 1 minuto.

III

PRIMERAS OBSERVACIONES Y ENSAYOS

Tres fueron las observaciones que, en un primer momento, se hicieron sobre la reacción que nos ocupa.

- a) Desprendía gran cantidad de calor.
- b) Se producía casi instantáneamente.
- c) Se desprendía un gas de olor característico a almendras amargas.

a) *Tonalidad térmica.*—En los ensayos que se hicieron posteriormente, se pudo comprobar que la elevación de la temperatura era mucho mayor cuando la reacción se producía en presencia de molibdato que cuando éste estaba ausente. En un principio, se pensó que, como el peróxido de hidrógeno reacciona con los molibdatos para formar ácido permolibdico, resultando de este sistema un desprendimiento de calor (31), fuera precisamente este calor el que apreciara el termómetro y no el que realmente se produjera en la reacción entre sulfocianuro y peróxido de hidrógeno. Con el fin de aclarar esta duda se hicieron tres ensayos simultáneos.

Se numeraron tres tubos de ensayo y en cada tubo se añadieron: (En los tres tubos de ensayo el volumen se llevó a 14 mls. con agua destilada).

Tubo n.º 1

- 3 mls. de sulfocianuro.
- 1 ml. de molibdato.
- 2 mls. de ácido sulfúrico.
- 3 mls. de H_2O_2 , 30 %.

(31) J. W. MELLON, *Inorganic and Theoretical Chemistry*, XI, 605, Longmans, Green and Co. New York, 1932.



	3 mls. de sulfocianuro.
Tubo n.º 2	2 mls. de ácido sulfúrico.
	3 mls. de H_2O_2 .
	1 ml. de molibdato .
Tubo n.º 3	2 mls. de ácido sulfúrico.
	3 mls. de H_2O_2 .

Con el ánimo de aprovechar estos ensayos para estudiar la observación b), es decir, la velocidad relativa de la reacción, a cada tubo de ensayo se le añadió un par de gotas de cloruro férrico. Así, cuando todo el sulfocianuro se hubo destruido desapareció el color rojo que se formó al añadir sal férrica. Unas gotas de sal férrica adicionadas a continuación, no produjeron coloración alguna, lo que corroboró la destrucción del sulfocianuro.

Operando de esta forma, se obtuvieron los resultados que refleja el siguiente cuadro:

	<i>Temperatura máxima</i>	<i>Temperatura inicial</i>	<i>Tiempo oxidación</i>
Tubo n.º 1	27°	22	Instantánea
» » 2	24°	22	13 minutos
» » 3	22°	22	—

donde se aprecia claramente que la mayor elevación de la temperatura, cuando hay presente molibdato, es, realmente, debido al calor desarrollado en la reacción entre el sulfocianuro y el peróxido de hidrógeno; y que existe una gran diferencia en la velocidad de reacción cuando ésta se produce con o sin molibdato.

Para poder obtener una visión más amplia y poder generalizar estos resultados, se repitieron los ensayos en medio básico.

Aquí, en este medio, hubo que realizar un cuarto ensayo, también simultáneo, ya que la descomposición del peróxido de hidrógeno, en medio básico, es exotérmica.

Tubo n.º 1	} Igual que en medio ácido, sólo que sustituyendo los 2 mls. de SO_4H_2 por 8 mls. de NaOH 0,1N.
Tubo n.º 2	
Tubo n.º 3	
Tubo n.º 4	} 8 mls. de NaOH. 4 mls. H_2O . 3 mls. de H_2O_2 30 %.

En este medio no se pudo disponer de un sistema, tan cómodo como en medio ácido, para estudiar las velocidades relativas de reacción en los cuatro tubos. Se aprovechó la misma reacción de color, sólo que con distinta técnica. Antes de iniciar las reacciones se dispuso de una placa de gotas y en cada uno de sus pocillos se pusieron unas gotas de ácido nítrico 1 : 1 y de solución saturada de alumbre férrico.

Durante el transcurso de las reacciones, cada 30 segundos se comprobó la presencia de sulfocianuro.

Por este procedimiento se obtuvieron los resultados que a continuación se expresan en forma de cuadro:

(Temperatura inicial: 22° C)

	1	2	3	4
Temperatura °C	39°	26°	24,5°	24°
Oxid. total tiempos	3 m.	12 m.	—	—

De donde podemos sacar las mismas conclusiones que cuando la reacción se verifica en medio ácido. En los ensayos n.º 3 y 4 sólo se trataba de ver el aumento de temperatura.

c) ...«Se desprendía un gas de olor característico a almendras amargas».

La investigación de la naturaleza de este gas desprendido en la reacción, que, en un principio, por su carácter organoléptico, se supuso que se trataba del ácido cianhídrico, fué lo que nos llevó a hacer un análisis cualitativo completo de los productos formados en la reacción.

IV

ANÁLISIS CUALITATIVO

Los datos que poseíamos y que nos sirvieron de punto de partida para el análisis cualitativo eran los de las especies químicas que se formaban en medio básico: sulfatos, amoníaco, carbonatos y pequeñas cantidades de nitritos (14). SCHUSTER comprueba la formación de ácido nítrico (18). Aunque no relacionado muy directamente con esta reacción, es interesante lo que dice PASCAL (32) al hablar de las propiedades físicas del ácido tiociánico: «Por ebullición, las soluciones de ácido tiociánico, se pueden descomponer de formas muy diferentes: bien sea dando ácido cianhídrico o bien anhídrido carbónico, amoníaco y productos sulfurados diversos».

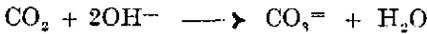
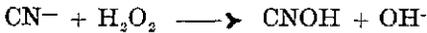
Asimismo, PASCAL, en el estudio de las propiedades químicas del ácido sulfocianhídrico, hace observar que el peróxido de hidrógeno dará ácido sulfúrico.

E. SCHÜLEK (14), en un trabajo acerca de la destrucción de sulfocianuros con peróxido de hidrógeno, admitía dos etapas. En la primera, el H_2O_2 oxida el azufre del sulfocianuro a ácido sulfúrico y deja el carbono y el nitrógeno en forma de cianuro. En la segunda fase, el cianuro así producido se descompone hidrolíticamente en carbonato y amoníaco, puesto que se opera en un medio fuertemente básico.

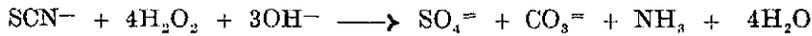
Es decir, que podemos aceptar que el proceso se produce según las siguientes ecuaciones y que, por lo tanto, es un proceso simultáneo de oxidación-reducción e hidrólisis.

(32) P. PASCAL, *Traité de Chimie Minerale*, V, 287 (Massont et Cie. Editeurs, París, 1932).





Reacción total:



Ahora bien, según nuestros ensayos, en un medio ácido la reacción no transcurre del mismo modo, ya que, aunque se admita que la primera fase de la reacción se produce de igual forma en los dos medios, la segunda fase no es completa, puesto que el análisis cualitativo pone de manifiesto la existencia de concentraciones notorias de ácido cianhídrico, sales amónicas y dióxido de carbono.

Se hizo el análisis cualitativo de los productos originados por la reacción en medio ácido, para tratar de dilucidar lo que ocurre en este medio, y también en medio básico, con el fin de comprobar el mayor número posible de los datos bibliográficos.

El análisis dió los siguientes resultados:

	<i>Medio ácido (y neutro)</i>	<i>Medio básico</i>
CNH	Positivo	Negativo
CO ₂	Positivo	Positivo
NH ₃	Positivo	Positivo
SO ₄ ²⁻	Positivo	Positivo
NO ₃ ⁻	Negativo	Positivo
NO ₂ ⁻	Negativo	Positivo

En todos los ensayos realizados, la reacción se produce entre sulfocianuro potásico 0,1N y peróxido de hidrógeno del 30 %, en medio acuoso, en presencia de pequeña cantidad (1 ml.) de molibdato sódico al 5 %. Cuando la reacción se efectúa en medio ácido, se añade ácido perclórico 0,5N y cuando se hace en medio básico se añade hidróxido sódico 0,1N (*).

Para saber cuando todo el sulfocianuro se habría destruido, se hizo uso de la técnica ya mencionada anteriormente para el medio ácido y para el medio básico, es decir, reacción con sal férrica en medio ácido.

(*) No se acidifica con ácido sulfúrico porque se ha de investigar SO₄²⁻ en la solución. Tampoco se hace con ácido clorhídrico, porque podría reaccionar con el peróxido de hidrógeno. Ni resulta adecuado el uso del ácido nítrico, puesto que, como veremos más adelante, una de las cuestiones a aclarar es la formación a través del proceso redox de pequeñas cantidades de nitratos y nitritos.

ACIDO CIANHÍDRICO

Medio ácido.—Puesto que el posible ácido cianhídrico formado (olor característico a almendras amargas) era poco soluble en medio ácido, se hizo pasar, mediante suave calentamiento, a través de una disolución nítrica de nitrato de plata decimonormal. Se observó que se producía un precipitado blanco cuajoso, muy soluble en cianuro sódico y amoníaco, y que no se ennegrecía rápidamente en presencia de la luz. Lo que nos demostró que se trataba de CNAg .

Medio básico.—Se comprobó la ausencia de iones CN^- acidificando el contenido del matraz donde se verificó la reacción y recogiendo los gases desprendidos sobre una disolución de NO_3Ag , ligeramente acidificada con ácido nítrico. Al pasar los gases a través de esta solución no se observó formación de precipitado alguno. Lo que nos demuestra la ausencia de cianuros después de oxidar los sulfocianuros con peróxido de hidrógeno, en medio básico.

Además, al añadir unas gotas de una disolución muy diluída de NO_3Ag a los líquidos de reacción, se formó un precipitado negruzco. Si hubiese habido iones CN^- , se hubiera producido un precipitado blanco de cianuro de plata, que desaparecería inmediatamente al agitar el líquido por formarse el complejo $[\text{Ag}(\text{CN})_2] \text{K}$.

DIÓXIDO DE CARBONO

Medio ácido.—Los gases desprendidos en la reacción, al pasar por una disolución de hidróxido bórico, dieron un precipitado blanco, soluble en ácidos, con efervescencia.

Medio básico.—Los gases formados al acidificar los líquidos de reacción enturbiaron fuertemente el agua de barita. Turbidez que desaparecía por acidificación.

Estos dos ensayos demuestran la formación de CO_2 en ambos medios.

AMONÍACO

La presencia de amoníaco se comprobó en todos los casos con el reactivo de Neesler.

Medio ácido.—Sobre un pocillo de una placa de gotas, se pusieron unas gotas del líquido de reacción, se alcalinizó con sosa y se añadió una gota de Nessler. Apareció una tenue coloración amarillo-naranja.

Esto demuestra la presencia de sales amónicas en pequeña cantidad, dada la sensibilidad del reactivo empleado.

Medio básico.—Los gases desprendidos durante la oxidación y después de ella, azuleaban el papel rojo de tornasol, humedecido. No obstante, se ensayó en el líquido de reacción con el reactivo Nessler. Se formó un precipitado color naranja lo que demuestra la presencia de amoníaco en cantidad considerable.

SULFATOS

Unas gotas del líquido de reacción, diluídas con agua, en un tubo de ensayo y acidificadas con ClH 1 : 1 formaron precipitado blanco al añadir disolución de cloruro bórico; precipitado insoluble en los ácidos.

NITRITOS

Se investigaron en ambos medios, ácido y básico, haciendo uso de la reacción de GRIESS (33). Unas gotas del líquido problema se acidificaron con ácido acético. Se añadieron dos gotas de reactivo, una de naftilamina y otra de ácido sulfanílico.

Medio ácido.—La misma coloración que en el ensayo en blanco.

Medio básico.—Apareció la coloración rosa característica, lo que demuestra la existencia de nitritos.

NITRATOS

Se utilizó la reacción con sal ferrosa y ácido sulfúrico concentrado (34). Sólo apareció coloración parda en los líquidos procedentes de la reacción efectuada en medio básico.

(33) P. GUSS, *Ber.*, 12, 426 (1879). (Rf. E. Wenger and T. Duckert, «Reagents for Qualitative Inorganic Analysis».—Elsevier Publishing Company, Inc. N. Y. London, 1948).

(34) F. P. TREADWELL, *Traado de Química Analítica*, I, 442.—3.^a edic. española. M. Marín, Barcelona, 1944.

V

ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LOS PRODUCTOS
DE REACCIÓN

MEDIO ÁCIDO

A) Generalidades

Una vez conocidas todas las sustancias que se forman en la reacción, lo más inmediato, es, pues, determinar las cantidades que se producen de cada una de ellas y tratar de establecer, si es posible, una ecuación estequiométrica. Para, después, aprovechar todas las derivaciones y aplicaciones que puedan deducirse del estudio cuantitativo del proceso.

Como se sabía que el análisis cualitativo daba resultado positivo para las siguientes entidades químicas: Sulfatos, amoníaco, ácido cianhídrico y dióxido de carbono, y que dos de ellos (CNH y CO_2) eran gases poco solubles en medio ácido, teníamos que adoptar una serie de precauciones para el análisis cuantitativo. Convenía trabajar con dispositivos cerrados, y realizar algunas operaciones previas para observar la magnitud y calidad de los errores que pudieran cometerse.

Después de considerar detenidamente las propiedades químicas de cada especie química formada en la reacción que nos ocupa, se trazó un plan de trabajo con la posible técnica de análisis.

En relación a la determinación de *sulfatos*, no se presentaba, a primera vista, ninguna dificultad operatoria. Así como tampoco para la determinación de *amonio*, ya que ambos quedarían en solución, en medio ácido, en el matraz de reacción, una vez terminada la oxidación.

ACIDO CIANHÍDRICO

Como el ácido cianhídrico precipita, en forma de CNAg , con una solución ácida de nitrato de plata y por el contrario, en esas condiciones, no produce precipitación el dióxido de carbono, se decidió hacer pasar los gases a través de un exceso de disolución nítrica, bien medida, de nitrato de plata valorado. El exceso de nitrato de plata se determinaría después con sulfocianuro potásico y el alumbre férrico como indicador —el bien conocido método de VOLHARD (35)— deduciendo de aquí la cantidad de CNH recogida.

Así, pues, para su determinación cuantitativa se confeccionó una lista de reactivos, cuyo detalle figura en la sección XI, necesarios para llevar a término el plan de trabajo trazado, procediendo inmediatamente a su preparación.

Una vez preparados todos los reactivos, se montó el aparato adecuado para desarrollar la técnica antes reseñada. En esquema, consistía en un matraz (matraz de reacción), provisto de embudo de llave especial (fig. 1), que permitía la entrada de aire y desprendimiento de los gases que se pudieran formar en la reacción, el cual se unía a una serie de frascos lavadores que constituían el tren de absorción. Todo el material con conexiones esmeriladas y comprobado su cierre perfecto (representado en la fig. 2).

En el matraz de reacción, sobre la solución que contenía el sulfocianuro, el catalizador, el ácido perclórico y el cloruro férrico, como indicador, se añadía el peróxido de hidrógeno y se empezaba a calentar para expulsar los gases producidos en la oxidación.

Estos pasaban a través del primer matraz del tren de absorción y llegaban al segundo, que contenía la disolución nítrica de nitrato de plata valorado. Los gases no absorbidos burbujearon y llegaban, a través del tercer matraz, al n.º 4, que contenía también disolución de nitrato de plata.

Los matraces n.º 2 y n.º 4 del tren de absorción, que estaban vacíos, tenían la misión de evitar que, en caso de absorción, por disminuir la presión en el matraz de reacción, se mezclaran los líquidos contenidos en los otros matraces. Además, el n.º 2 también servía para enfriar los gases procedente del matraz de reacción y regular la marcha de estos hacia los demás.

La entrada de aire a través del aparato era indispensable, si se querían

(35) KOLTPOFF AND STENGER, *Volumetric Analysis*, II, 278 (Interscience Publishers, Inc. New York (1947))

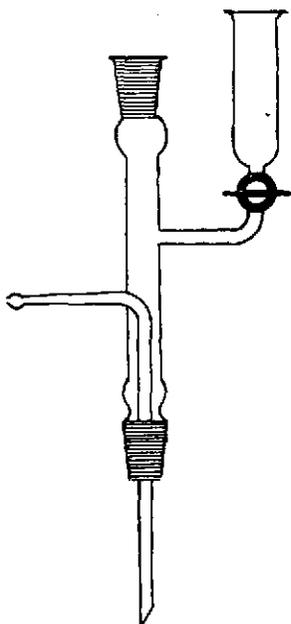


Fig. 1.—Detalle del embudo de llave utilizado en el aparato de la fig. 2.

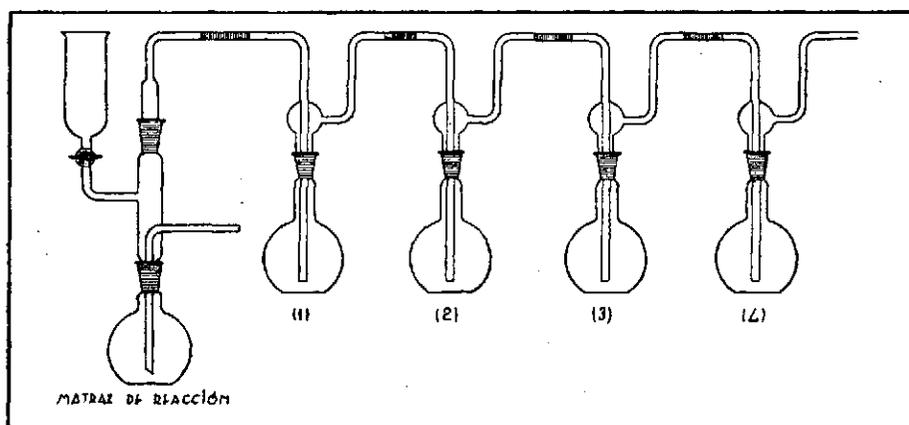


Fig. 2

evitar absorciones (originadas por variaciones de temperatura). A pesar de ello, algunas operaciones se hubieron de desechar por no poder evitar esas absorciones. Además, con el fin de que todos los gases producidos fueron arrastrados, se ayudó este arrastre con una trompa de vacío conectada al matraz n.º 4.

Primeros ensayos.—Se dispusieron los reactivos de la siguiente forma:

Matraz de reacción:	50 mls. SCNK 0,1N (f = 1,0493)
	20 mls. ClO_4H 0,5N
	1 ml MoO_4Na_2 al 5 %
	5 gotas Cl_3Fe 12 gr./l
Matraz núm. 2:	50 mls. NO_3Ag 0,1N (f = 1,1045)
	7 gotas de NO_3H 1 : 1
	Agua destilada.
Matraz núm. 4:	25 mls. NO_3Ag 0,1N (f = 1,1045)
	7 gotas de NO_3H 1 : 1.

Una vez todo adecuadamente dispuesto, se añadieron por el embudo de llave 100 mls. de peróxido de hidrógeno 0,6N. (Previamente se han hecho ensayos para ver la cantidad de H_2O_2 0,6N, así como de catalizador necesarias para la destrucción de esa cantidad de sulfocianuro). Se empezó a calentar suavemente y conforme la reacción se iba produciendo, disminuía el color rojo, hasta su desaparición total, al cabo de unos minutos. Se hizo hervir el contenido del matraz de reacción, hasta que fué difícil la formación de burbujas dentro de él. Inmediatamente después se conectó el matraz n.º 4 a la trompa de vacío y se dió paso al aire para que uniformara la presión, por preveer una absorción general inminente, producida por enfriamiento. Después de unos minutos, cuando ya no se formaba más precipitado en el matraz n.º 2, y comprobada la ausencia de CSN^- en el matraz de reacción, con nueva adición de sal férrica, se dió por terminada la operación y se desconectaron los matraces.

El matraz n.º 2 presentaba, además de un precipitado blanco, en el fondo, bastante turbidez. Así, pues, se agitó convenientemente para floccular el CNAg en suspensión. Una vez claro el líquido sobrenadante, se filtró todo el contenido del matraz por un embudo de placa filtrante, con ayuda de la trompa de vacío. Después de lavar varias veces con agua destilada, recogiendo los líquidos de lavado, el filtrado se llevó a un volumen total de 200 mls. en un matraz aforado.

En el matraz n.º 4, no se observó ni siquiera una débil opalescencia. Es decir, todo el ácido cianhídrico quedó retenido en el segundo matraz.

Del matraz aforado de 200 mls., se tomaron dos partes alícuotas de

20 mls. y se valoraron con SCNK 0,1N ($f = 1,0493$) gastando en ambas determinaciones la misma cantidad SCN^- : 1,15 mls. Es decir, el nitrato de plata, en exceso, del matraz n.º 2 equivalía a 11,5 mls. de sulfocianuro potásico valorado. Luego el consumido por el ácido cianhídrico corresponde a 39,76 mls. de ácido cianhídrico 0,1N. Para todas estas valoraciones, se utilizó una microbureta de cinco centímetros cúbicos.

Con esta misma técnica se realizaron varias oxidaciones más obteniendo los resultados que se exponen en la tabla I.

TABLA I

	1	2	3	4	5	6
mls. SCNK 0,1N puesto	49,12	49,12	49,12	49,12	49,12	49,12
mls. CNH 0,1N hallados	35,48	30,76	31,05	28,45	33,84	30,50

Como se puede observar, existe una gran discrepancia entre los valores de ácido cianhídrico hallados, discrepancia que no es admisible, desde el punto de vista analítico.

DIÓXIDO DE CARBONO

En vista del fracaso en las determinaciones de ácido cianhídrico, se trató de seguir el curso del proceso por la determinación cuantitativa del dióxido de carbono.

Ya hemos visto como el dióxido de carbono pasaba a través de la disolución nítrica de nitrato de plata sin reaccionar. Haciendo pasar todos los gases producidos en la oxidación, primero, a través de nitrato de plata acidificado, para eliminar el ácido cianhídrico, y, después, por una disolución de hidróxido sódico, el dióxido de carbono reaccionaría con éste formando carbonato, que se determinaría después con ácido clorhídrico valorado, por el método de Cl. WINKLER (36).

Para su determinación se hizo uso del mismo aparato que se utilizó en la determinación del ácido cianhídrico (fig. 2), sólo que en el matraz n.º 4, en lugar de nitrato de plata, se pusieron 50 mls. de disolución de hidróxido sódico 0,1N.

Como el aire que entraba a los matraces contenía dióxido de carbono atmosférico, formaría carbonato al reaccionar con la sosa, por lo que se

(36) F. P. TREADWELL, *Tratado de Química Analítica*, II, 490 (Sexta edic. española, 1945. M. Marín, Barcelona).

dotó al aparato de un tubo en U con cal sodada, conectado a la entrada de aire del matraz de reacción.

Se procedió de igual forma que en las oxidaciones verificadas para determinar el ácido cianhídrico. Una vez terminada la reacción y el arrastre de los gases, el contenido del matraz n.º 4 se llevó a un volumen total de 250 mls, y se tomaron dos muestras de 25 mls. cada una. Se añadió exceso de solución saturada de cloruro bórico y se valoró la sosa no consumida por el dióxido de carbono, con ácido clorhídrico 0,1N ($f = 1,0981$) y fenolftaleína, como indicador, gastándose 1,02 mls. Previamente se realizó un ensayo cualitativo de cianuros, con resultado negativo, por si hubiera pasado algo de cianhídrico sin fijar por el AgNO_3 .

En otras dos muestras de 25 mls. se valoró la suma de $\text{CO}_3^{=}$ y NaOH con ácido clorhídrico y anaranjado de metilo, gastando 4,55 mls. de ClH .

La diferencia en los gastos de ácido clorhídrico dividida por dos, da la cantidad de CO_2 recogido en la sosa. Cantidad que, expresada en disolución decimonormal, es 17,18 mls.

En los valores de dióxido de carbono obtenidos para algunas oxidaciones más, realizadas con igual técnica, se puede observar una discrepancia en sus magnitudes mucho mayor que entre los valores obtenidos para el ácido cianhídrico, como se expone en la tabla II.

TABLA II

	1	2	3	4	5
mls. CSNK 0,1N puesto	49,12	49,12	49,12	49,12	49,12
mls. CO_2 0,1N hallados	15,25	13,50	27,08	31,00	22,35

Para ver si esta discrepancia en los valores obtenidos tanto de ácido cianhídrico como de dióxido de carbono aparecía en otras determinaciones se volvieron a repetir los ensayos. Como antes, las determinaciones de CNH y CO_2 se han hecho independientemente unas de otras y desde luego no controlando exactamente las condiciones de la reacción. Apuntamos esto último porque, como veremos más adelante, tiene una gran importancia el saber en qué condiciones se verifica la reacción. En estos nuevos ensayos se obtuvieron valores también discrepantes.

En nuevos intentos de aclarar el por qué de estas diferencias en los valores obtenidos, que no podíamos atribuir a errores operatorios, hacemos determinaciones simultáneas de CNH y CO_2 sobre una misma

muestra, aprovechando las propiedades de ambos, que ya han sido expuestas.

En estas nuevas oxidaciones se ha seguido la misma técnica que para la determinación de ácido cianhídrico y dióxido de carbono.

En el matraz n.º 2 se pusieron:

50 mls. NO_3Ag 0,1N ($f = 1,1045$)
7 gotas de NO_3H 1 : 1
Agua destilada.

En el matraz n.º 4:

75 mls. de NaOH 0,1N.

El nitrato de plata en exceso del matraz n.º 2 y el carbonato del n.º 4 se determinaron como ya se ha descrito. En la tabla III damos algunos de los resultados obtenidos.

TABLA III

mls. SCNK 0,1N puestos	mls. CNH 0,1N hallados	mls. CO_2 0,1M hallados	Suma	Diferencia	Error %
49,12	35,57	13,7	49,07	- 0,05	- 0,1
52,45	31,82	23,64	55,46	+ 3,01	+ 6,9
52,45	39,76	17,18	56,94	+ 4,49	+ 8,5
52,45	36,54	22,15	58,69	+ 6,24	+ 12,0

Como en la oxidación del sulfocianuro sólo se forman dos productos que contienen átomos de carbono: CNH y CO_2 , la suma de ambos ha de corresponder, lógicamente, al sulfocianuro oxidado. Nosotros obtenemos valores con gran margen de error. ¿Qué causas pudieron motivar este error tan grande? Esta es la pregunta que nos hacíamos a cada momento. Repasamos las operaciones realizadas durante todo el proceso de la totalidad de las experiencias y aunque los valores de CNH son todos diferentes, descartamos la determinación de cianhídrico como causa de error, pues a la técnica operatoria y al método de análisis empleado no le encontramos ninguna objeción. Por el contrario, se fijó toda la atención en la gran cantidad de dióxido de carbono obtenida y en las diferencias de su magnitud. Estas se podrían explicar admitiendo que pasó mucho aire a través del tubo de cal sodada y ésta llegó a saturarse de CO_2 , o que la velocidad de paso del aire a su través era superior a la de fijación del dióxido de carbono.

Pero, ¿por qué han de ser diferentes las cantidades de CNH (y por lo tanto las de CO_2) en las diversas oxidaciones?

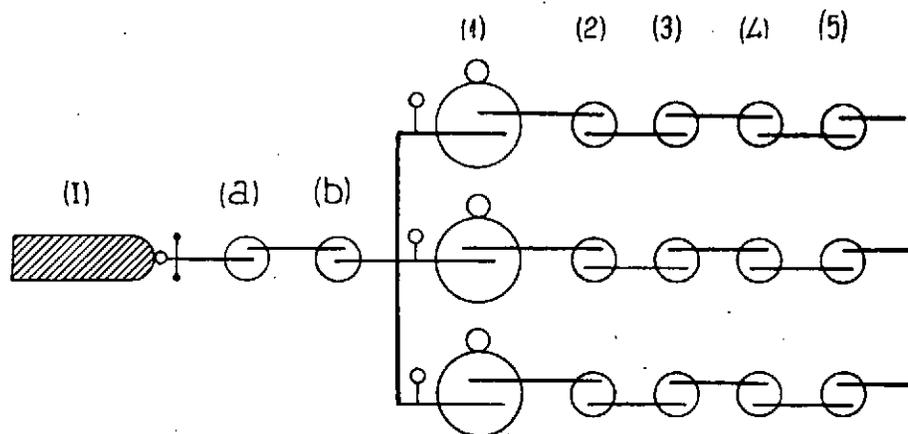
Hemos de pensar que exista un equilibrio en la oxidación del CNH a CO_2 , que dependa de algunos factores que nosotros no hemos tenido en cuenta en todas las operaciones realizadas, como son las condiciones del medio, concentración, temperatura, cantidad de oxidante, etc.

Admitiendo esto, si lográramos realizar dos oxidaciones en las mismas condiciones operatorias, los valores de CNH y CO_2 halladas en ambas habrían de ser iguales, respectivamente.

Así pues, enfocamos nuestras experiencias a tratar de comprobar experimentalmente todas estas suposiciones.

B) Condiciones operatorias idénticas

Para lograr que las condiciones sean las mismas, por ejemplo, en tres muestras realizadas, hicimos uso del aparato que se representa esquemáticamente en la fig. 3.



- (I) Bala de Nitrógeno .
- (a) Hidróxido Sódico ÷ Sol. conc.
- (b) Hidróxido Bórico ÷ Sol. sat.
- (1) Matraz de reacción.
- (2) (3) (4) (5) Tren de absorción.

Fig. 3

En las tres experiencias verificadas se ha procurado que en los tres matraces de reacción, así como en los trenes de absorción, reinasen las mismas condiciones; el mismo volumen de líquido en todos los matraces, la misma temperatura, igual velocidad de *adición del oxidante* —fac-

tor que, como veremos más adelante, tiene una gran importancia— y la misma cantidad de éste (100 mls. HO_2 0,6N).

Así, tras haber hecho bastantes ensayos preliminares, una vez terminada la reacción (terminación comprobada por no aparecer color rojo, al adicionar unas gotas de sal férrica) y absorbidos todos los gases, se procedió al análisis de los mismos, cuyos resultados vienen expresados en la tabla IV.

TABLA IV

	mls. SCNK 0,1N puestos	mls. CNH 0,1N hallados	mls CO ₂ 0,1M hallados	Suma	Diferencia	Error %
a)	49,12	34,56	15,96	50,52	+1,40	+2,80
b)	49,12	34,50	17,92	52,43	+3,31	+6,62
c)	49,12	34,58	16,64	51,22	+2,10	+4,20
Media	—	34,55	16,84	51,39	+2,27	+4,40

Tal como suponíamos anteriormente, el proceso de oxidación transcurre con toda normalidad. La absorción del gas cianhídrico, así como los valores obtenidos en su determinación cuantitativa se pueden considerar como perfectos.

En la absorción o en la determinación del dióxido de carbono por el contrario, se comete algún error, por exceso, debido, quizás, a manipulaciones realizadas en contacto excesivo con el aire, lo que provoca una carbonatación.

Aunque en las sucesivas operaciones trataremos —como se verá— de corregir, en lo posible, este error, los datos obtenidos en las operaciones realizadas demuestran que, en condiciones operatorias idénticas, la cantidad de ácido cianhídrico obtenido es, prácticamente, constante.

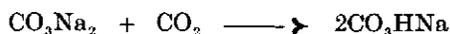
C) Influencia del oxidante

Para poder juzgar hasta qué grado podría influir la concentración y la cantidad de oxidante, se realizó, a título de ensayo, una oxidación con exceso de peróxido de hidrógeno, al 30 %.

SCN- puesto	CNH hallado	CO ₂ hallado
49.12 mls.	10,35 mls.	21,5 mls.

En el matraz donde había de fijarse el CO_2 se pusieron 50 mls. de NaOH 0,1N. Al efectuar la valoración en la forma descrita anteriormen-

te, se pudo comprobar que toda la sosa se había neutralizado (unas gotas de fenolftaleína no dieron coloración rosa) y, posiblemente, una parte de CO_2 que no pudo retener la sosa, se escapó a la atmósfera, pues la velocidad de la reacción:



para formar bicarbonato, es muy pequeña, comparada con la velocidad de paso de los gases.

Es lógico que ocurriera esa neutralización del hidróxido sódico, teniendo en cuenta que se oxidaron 49,12 mls. de SCNK 0,1N y se obtuvieron 10,35 mls. de CNH expresados en disolución 0,1N. La diferencia, 38,77, habían de ser los mls. de CO_2 (expresados como 0,1M) formados, que, como se puede comprender, es cantidad superior a la que podrían fijar los 50 mls. aproximados, de disolución 0,1N de NaOH puestos en el matraz de absorción, en su transformación a carbonato.

En el líquido del matraz de reacción, se hizo una determinación cualitativa de iones amonio, con reactivo Nessler, dando reacción fuertemente positiva.

La comparación de la cantidad de ácido cianhídrico obtenida empleando 100 mls. de H_2O_2 0,6N y la obtenida oxidando el sulfocianuro con un exceso de H_2O_2 30 %, pone de evidencia que un exceso de oxidante transforma, en esas condiciones, gran parte del CNH libre en CO_2 . Es decir, se origina gran cantidad de CO_2 y sal amónica, al mismo tiempo que una menor proporción de ácido cianhídrico.

Ante los resultados de este ensayo se repitió dos veces más, obteniéndose otros prácticamente idénticos a los reseñados.

OXIDANTE ADICIONADO PAULATINAMENTE Y EN DEFECTO

Si en lugar de añadir el peróxido de hidrógeno de una sola vez lo hacemos en sucesivas etapas, de forma que siempre haya defecto del mismo, en relación a la cantidad de sulfocianuro que queda sin oxidar, es lógico pensar que irá aumentando la cantidad de CNH formado y disminuyendo la de CO_2 , puesto que no existe la posibilidad de que el HCN reaccione con el exceso de H_2O_2 , transformándose en CO_2 . Si se opera así, se podrían establecer unas condiciones operatorias óptimas a las cuales, aparte del ácido sulfúrico, fuese el ácido cianhídrico la única especie química formada en la reacción.

Con el fin de llegar a esas condiciones óptimas, proseguimos nuestras experiencias en esa dirección.

Al dar cuenta de nuestro trabajo, no nos vamos a limitar a hablar de las condiciones óptimas halladas y de sus resultados. También vamos a exponer, en forma de cuadro, todas las experiencias con sus resultados, tanto si estos han sido buenos como deficientes e indicando las posibles causas de sus defectos.

Para un conocimiento completo del fenómeno es interesante determinar cuantitativamente el ácido cianhídrico y el dióxido de carbono formados, pues su suma debe ser equivalente al sulfocianuro tratado. Ahora bien, para ver si se logra la oxidación del sulfocianuro *exclusivamente* a ácido cianhídrico, nos basta saber sólo, cuantitativamente, el cianhídrico formado y al mismo tiempo, si el ensayo cualitativo de dióxido de carbono o de sal amónica da resultado positivo o negativo.

Si este ensayo es positivo, será demostración de que no se ha logrado la oxidación exclusiva a cianhídrico. En el segundo caso (ensayo negativo) el cianhídrico hallado tendría que ser equivalente al sulfocianuro oxidado.

En la tabla V damos cuenta de algunos de los ensayos preliminares que nos llevaron a conseguir nuestros propósitos.

TABLA V

N.º	mls. SCNK 0,1N	mls H ₂ O, 0,6N	mls CNH 0,1N	% CNH	vol. total sol matraz de reacción
1	49,12	40	35,86	73,05	300 mls.
2	»	35 + 5	38,81	77,69	»
3	»	35 + 25	37,53	76,40	»
4	»	40 + 20	40,28	82,02	»
5	»	40 + 15 + 5	40,38	82,14	»
6	»	40 + 10 + 5 + 5	41,26	84,86	»
7	»	40 + 5 + 5 + 5 + 5	41,76	82,02	»
8	»	35 + 10 + 5 + 5 + 5	42,25	86,01	»
9	24,56	25 + 10 + 5	22,10	89,94	»
10	»	25 + 10 + 5 + 5	22,59	91,97	»
11	»	25 + 10 + 5 + 5	22,59	91,97	»
12	»	»	»	»	700 mls.
13	»	»	»	»	150 mls.
14	»	»	22,60	91,98	»
15	»	25 + 5 + 5 + 5 + 5	24,16	98,20	»
16	»	»	»	»	»
17	»	15 + 5 + 5 + 5 + 5 + 5	24,36	99,14	700 mls.
18	»	»	»	»	1600 mls.
19	»	»	24,35	99,13	»
20	»	»	24,36	99,14	150 mls

Para una mejor comprensión de la tabla de resultados hemos de hacer algunas aclaraciones.

En las operaciones 1 y 2 no se oxidó todo el sulfocianuro del matraz de reacción, pues por adición de unas gotas de cloruro férrico apareció una débil coloración roja, lo que demuestra que el peróxido de hidrógeno añadido era insuficiente.

En las dos siguientes oxidaciones (3 y 4) se observó que condensó gran cantidad de vapor de agua en el matraz n.º 1, vacío, y un ensayo cualitativo de cianhídrico en el agua condensada dió reacción positiva de cianuros.

A partir del ensayo 5, se puede ver que la cantidad de ácido cianhídrico obtenido aumenta, conforme las cantidades parciales de peróxido de hidrógeno adicionadas son más pequeñas. Al llegar al ensayo 8, ya se pudo comprobar esta regularidad; en vista de lo cual, y con objeto de no consumir tanto sulfocianuro y ahorrar tiempo en los sucesivos ensayos, se redujo el volumen de sulfocianuro a oxidar, a la mitad.

En las once primeras experiencias la solución contenida en el matraz de reacción se diluyó con agua destilada hasta un volumen, aproximado, de 300 mls.

Con el ánimo de ver en que medida podría influir la concentración de la solución a oxidar, los ensayos 12, 13 y 14, se realizaron en condiciones semejantes a las de los números 10 y 11, sólo que a una dilución distinta (700 mls. en el ensayo 12 y 150 mls. en los 13 y 14, frente a los 300 mls. de los ensayos 10 y 11). Así también, los ensayos 17, 18, 19 y 20 se hicieron en condiciones semejantes, salvo la dilución de la solución del matraz de reacción, que fué diferente, como puede verse en la tabla a que hacemos referencia.

Después de estas experiencias, se ha podido observar que la dilución (el volumen total de la solución de sulfocianuro contenida en el matraz de reacción), no influye en los resultados obtenidos, dentro de esos límites.

No obstante, sólo hemos conseguido obtener un 99,14 % de CNH, en las últimas operaciones, ya que partíamos de 24,56 mls. de SCNK 0,1N y hallamos 24,36 mls. de CNH, expresados en solución 0,1N.

Los ensayos cualitativos de CO_2 y NH_4^+ dieron resultado positivo, aunque débilmente. Con la finalidad de obtener un 100 % de CNH pensamos en hacer la adición del oxidante gota a gota, mediante un embudo de llave.

La oxidación la hemos de hacer en caliente, a ebullición, y con arrastre de los gases producidos, por corriente de nitrógeno, con el fin de que

se desprenda todo el ácido cianhídrico formado antes de que caiga la siguiente gota de peróxido.

Empezamos a realizar estas experiencias con peróxido de hidrógeno 0,6N, como anteriormente, pero nos encontramos con diversos inconvenientes. Como para añadir gota a gota los 40 mls. de H_2O_2 0,6N que, como mínimo, nos hacían falta para oxidar el sulfocianuro puesto, tardábamos mucho tiempo, y durante todo este tiempo teníamos que mantener a ebullición constante la solución a oxidar llegaba un momento (antes de que se oxidara todo el sulfocianuro) en que la solución contenida en el matraz de reacción nos quedaba a sequedad, proyectándose los productos sólidos sobre las paredes y cuello del matraz. (La velocidad de evaporación era mucho mayor que la de adición de la disolución de peróxido de hidrógeno).

Así, existía el peligro de que el sulfocianuro se descompusiera por calentamiento e incluso el de rotura del matraz. La solución a esto, era ir añadiendo agua por el tubo de seguridad con el fin de mantener el volumen constante, pero tampoco era factible porque interrumpía la ebullición de la solución, y además, toda el agua evaporada se condensaba en el primer matraz de absorción llenándolo hasta el cuello e incluso inundando el siguiente, con el consiguiente trastorno en la marcha de la operación.

Por estas circunstancias, pensamos en emplear peróxido de hidrógeno al.30 %, con lo cual el volumen que tendríamos que añadir sería mucho menor; tardaríamos mucho menos tiempo en añadirlo, nos evitaríamos todos los inconvenientes antes mencionados, y, por lo tanto, la marcha de las experiencias sería normal y rápida.

Disponemos del aparato representado en la figura 4, que en síntesis es análogo al de la figura 2.

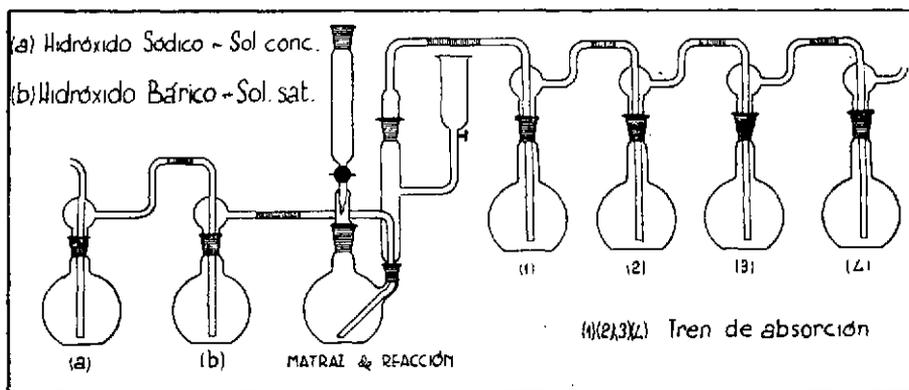


Fig. 4

Después de hacer las primeras pruebas, nos dimos cuenta que la cantidad de ácido cianhídrico obtenido era menor que la que esperábamos hallar y se producía un abundante precipitado en el matraz n.º 3. Era evidente que, a pesar de añadir el oxidante gota a gota, como lo utilizábamos al 30 % todavía oxidaba parte del cianhídrico formado. Todo esto nos llevó a endosar al extremo del embudo de llave un capilar, de forma que las gotas fuesen lo más pequeñas posibles. Con este dispositivo, ya obtuvimos resultados favorables a nuestros propósitos.

Antes de añadir la primera gota de oxidante, se pasó abundante corriente de nitrógeno a través del aparato. Inmediatamente después, se conectó el matraz n.º 3, que contiene disolución de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, y se comenzó la oxidación.

En todas las operaciones, partimos de 25 mls de solución 0,1N de SCNK de $f = 0,9939$, es decir, 24,85 mls. de SCNK N/10.

RESULTADOS

mls. SCNK 0,1N	mls. CNH 0,1N hallado	% CNH
24,85	24,75	99,60

Dióxido de carbono.—En el matraz n.º 3 se observó una debilísima opalescencia, que demuestra que, prácticamente, no se ha desprendido CO_2 .

Sal amónica.—Investigado el ión amonio en el matraz de reacción, dió una tenue coloración amarilla con reactivo Nessler, lo que también demuestra que, prácticamente, tampoco se ha transformado nada de nitrógeno en amoníaco.

Aunque, prácticamente, el resultado de la operación es bueno, volvemos a repetir la experiencia prolongando todavía más la caída de las gotas de peróxido de hidrógeno. De esta forma conseguimos llegar al 100 % de CNH. Como lo demuestra el cuadro siguiente:

RESULTADOS

mls. SCNK 0,1N	mls. CNH 0,1N hallado	% CNH
24,85	24,85	100

Dióxido de carbono.—En el matraz n.º 3, no se observó alteración en la transparencia de su contenido.

Sal amónica.—El resultado de su investigación con reactivo Nessler es la aparición, como en el experimento anterior, de una tenue coloración amarilla.

Lógicamente, no debía aparecer ninguna coloración. Pero se ha observado que el SCNK, así como el catalizador empleado, llevan pequeñas cantidades de sales amónicas, como impurezas, que son las que motivan esa pequeña coloración.

Para comprobar si, en realidad, la coloración que dió el reactivo Nessler, se debía a las sales amónicas que pudieran haber como impurezas de las sustancias de partida o a las producidas en la reacción, se prepararon volúmenes iguales de solución (sulfocianuro, catalizador y ácido perclórico) y se midieron sus transmisiones fotocolorimétricamente, antes y después de la oxidación con peróxido de hidrógeno, dando la misma lectura. El reactivo Nessler se preparó exclusivamente para estas medidas. Es decir, en la oxidación verificada no se produjo sal amónica.

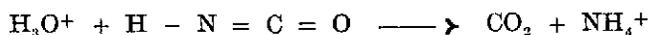
En las sucesivas experiencias realizadas en las mismas condiciones que la anterior, con objeto de confirmar los datos obtenidos, obtuvimos resultados iguales, con lo que queda plenamente demostrado que, cuando el oxidante se añade sobre la solución hirviente, progresivamente, en sucesivas etapas y siempre en gran defecto, hasta que todo el sulfocianuro se ha oxidado, la totalidad del carbono y nitrógeno del anión sulfocianuro se transforma *única y exclusivamente* en ácido cianhídrico. No hay formación de ácido ciánico, y, por consiguiente, no se produce dióxido de carbono ni sal amónica.

OXIDANTE EN EXCESO

Según vimos en los ensayos descritos anteriormente, al estudiar la influencia del oxidante, el empleo de un exceso de éste lleva consigo una disminución en la relación de ácido cianhídrico: dióxido de carbono hallados.

¿Hasta cuándo puede disminuir la razón CNH/CO_2 ? Si, utilizando el peróxido de hidrógeno en defecto, hemos llegado a obtener un 100 % de CNH; al emplear oxidante en exceso, en determinadas condiciones, ¿no podríamos llegar a obtener un 100 % de CO_2 ?

Si anteriormente hemos conseguido obtener todo el carbono y nitrógeno en forma de CNH ha sido, no sólo por el empleo de peróxido de hidrógeno en defecto y en pequeñísimas adiciones sucesivas, sino, también por hacerlo sobre la solución de sulfocianuro a ebullición y con arrastre por nitrógeno. Así, el ácido cianhídrico formado, al pasar el azufre del sulfocianuro a sulfato, se eliminaba inmediatamente del matraz de reacción, antes de que la siguiente gota de peróxido de hidrógeno pudiera oxidarlo a ácido ciánico, con la sucesiva hidrólisis de éste a CO_2 y NH_4^+ .



Es decir, hemos trabajado en las condiciones apropiadas para evitar la oxidación a cianico y, por consiguiente, su posterior hidrólisis.

Para lograr obtener todo el carbono y nitrógeno en forma de sal amónica y ácido carbónico, se habrían de buscar unas condiciones tales, en que no se elimine nada de ácido cianhídrico y todo él sea oxidado a ácido cianico. Estas condiciones, creemos, han de ser completamente opuestas a las anteriores, o sea: Adición de un gran exceso de peróxido de hidrógeno al 30 %, inicialmente en una sola etapa, sobre la solución fría y sin arrastre por corriente de nitrógeno.

Lo mismo que en el apartado anterior sólo determinábamos cuantitativamente el ácido cianhídrico y cualitativamente el dióxido de carbono y la sal amónica, aquí, en este apartado, para estudiar lo que ocurre cuando la reacción se verifica en las condiciones arriba mencionadas nos basta con solo determinar cuantitativamente el dióxido de carbono o la sal amónica y cualitativamente el ácido cianhídrico, que es el que se nos formará en menor proporción.

Se utilizó el aparato de la fig. 4, prescindiendo del matraz n.º 4 y del embudo de llave. En el matraz n.º 1 se puso disolución nítrica de nitrato de plata. En el n.º 2, aproximadamente, 75 mls. de hidróxido sódico 0,1N, libre de carbonatos y en el matraz n.º 3, agua destilada.

ENSAYO I

En el matraz de reacción se pusieron:

25 mls. sulfocianuro potásico 0,1N ($f = 0,9536$)

15 mls. ácido perclórico 0,5N

1 ml. molibdato sódico 5 %.

El volumen total se llevó a 100 mls., aproximadamente, con agua destilada y se añadieron 20 mls. de «perhidrol». Se dejó la solución en reposo durante una hora, con el fin de que todo el ácido cianhídrico que hubiera en solución se oxidara. Después de este tiempo, se empezó a calentar suavemente y a pasar corriente de nitrógeno.

Se dió por terminada la operación cuando ya no se formó más precipitado de cianuro de plata en el matraz n.º 1.

El contenido del matraz n.º 2 se diluye con agua destilada, a 250 mls. En una parte alícuota de este volumen se determina el carbonato formado, por valoración con ácido clorhídrico 0,1N de $f = 0,9086$, empleando



como indicadores, para una misma muestra, fenoltaleína y azul de bromofenol.

RESULTADOS

Parte alícuota	25 mls.
Gasto de ClH 0,1N al virar la fenoltaleína.	6,4 »
Gasto de ClH 0,1N al virar el azul de bromofenol	8,4 »
Cantidad de ClH 0,1N correspondiente al carbonato formado	$(8,4 - 6,4) \times 2 = 3,5$ »
mls. de CO ₂ 0,1M recogidos en la sosa	$35/2 \times 0,9086 = 15,98$ »
Porcentaje de CO ₂	66,65 %

ENSAYO II

Este ensayo se realizó con igual técnica que el anterior, sólo que se empezó a calentar y a arrastrar los gases doce horas después de añadir el oxidante. La solución se dejó doce horas en reposo, con el fin de tratar de oxidar más ácido cianhídrico que pudiera quedar en solución, pues en el ensayo anterior, después de una hora sólo obtuvimos el 66,65 % de dióxido de carbono.

RESULTADOS

Parte alícuota	25 mls.
Gasto de ClH 0,1N al virar la fenoltaleína	6,2 »
Gasto de ClH 0,1N al virar el azul de bromofenol	8,3 »
Cantidad de ClH 0,1N correspondiente al carbonato formado	$(8,3 - 6,2) \times 2 = 4,2$ »
mls. de CO ₂ 0,1M recogidos en la sosa	$42/2 \times 0,9086 = 19,08$ »
Porcentaje de CO ₂	80,00 %

ENSAYO III

Aquí, con la misma finalidad que en el ensayo anterior, aumentamos el tiempo de contacto entre los gases disueltos y el oxidante. A las veinticuatro horas de añadir el peróxido de hidrógeno, se calienta y arrastran los gases. Con igual técnica:

RESULTADOS

Parte alícuota	25 mls.
Gasto de ClH 0,1N al virar la fenoltaleína.	6,05 »
Gasto de ClH 0,1N al virar el azul de bromofenol	8,25 »
Cantidad de ClH 0,1N correspondiente al carbonato formado	$(8,25 - 6,05) \times 2 = 4,4$ »
mls. de CO ₂ 0,1M recogidos en la sosa	$44/2 \times 0,9086 = 19,90$ »
Porcentaje de CO ₂	83,90 %

En todos los ensayos se observó la formación de un precipitado blanco de cianuro de plata, en el matraz n.º 1.

Como puede apreciarse por los resultados anteriores, en las experiencias realizadas no se ha podido transformar todo el carbonato de sulfocianuro en dióxido. Hemos conseguido una transformación máxima del 83,90 % en el ensayo III. Es decir, parece ser que siempre hay una pequeña parte de ácido cianhídrico que escapa a la acción oxidante del peróxido de hidrógeno. Posiblemente, si la reacción la verificamos bajo presión, a baja temperatura y durante más tiempo se podría hacer disminuir mucho más la razón CNH/CO_2 .

D) Corrección de errores y estudio de la suma $\text{CNH} + \text{CO}_2$

Si se considera todo lo hasta ahora expuesto, se podría afirmar que la suma de CNH y CO_2 hallado, permanece constante, independientemente de las condiciones de reacción. Pues cuando hemos obtenido un aumento en la cantidad de CNH ha sido a expensas de una disminución de la de CO_2 y viceversa.

Ahora bien, en algunas de las operaciones se ha cometido un error, que hemos visto recaía siempre sobre la cantidad de dióxido de carbono obtenida. La posible causa de este error ya ha sido apuntada anteriormente. Excesivo tiempo de manipulación del hidróxido sódico, en contacto con la atmósfera.

La experiencia que todas las operaciones hasta ahora realizadas nos ha permitido obtener, nos lleva a corregir errores y tratar de conseguir resultados reproducibles.

Así, pues, el matraz que contiene el hidróxido sódico, destinado a absorber el dióxido de carbono, lo conectamos al tren de absorción, después de haber desalojado el aire de los demás matraces por arrastre con nitrógeno y utilizamos para las conexiones esmeriladas lubricantes de siliconas.

Después de realizada la oxidación y recogidos los gases, se procedió a su determinación cuantitativa, para lo cual, y especialmente en la determinación de carbónico, se realizaron las manipulaciones necesarias lo más rápidamente posible y de la misma forma y en el mismo tiempo que un ensayo en blanco.

Este ensayo en blanco se hizo con la misma cantidad de hidróxido sódico que se habría de utilizar después en las diversas experiencias. Se añadió el peróxido de hidrógeno sobre el matraz de reacción, que sólo contenía una disolución acuosa de ácido perclórico y catalizador. Des-

pués de calentar y haber arrastrado con nitrógeno durante media hora, el hidróxido sódico del matraz de absorción se diluyó con agua destilada a 250 mls., en matraz aforado, y fué a partir de esta operación cuando se tomaron las mayores precauciones en la forma de realizar y tiempo de duración de las sucesivas operaciones. Se tomaron dos partes alícuotas, iguales, del matraz aforado y se determinaron los carbonatos por el método de Cl. WINKLER (36).

En una de las partes se añadió exceso de solución saturada de cloruro bórico, para precipitar todo el carbonato; el hidróxido sódico no neutralizado por el dióxido de carbono se valoró con ácido clorhídrico y fen-ftaleína, como indicador. En la otra, se valoró la suma de carbonato y sosa también con clorhídrico, empleando anaranjado de metilo como indicador.

De esta forma, en este ensayo en blanco, se hallaron 0,25 mls. de CO_2 0,1M, cantidad que habrá que restar a los valores de dióxido de carbono que se hallen en todas las determinaciones hechas con igual técnica.

Así, pues, realizamos diversas operaciones en condiciones operatorias completamente distintas, obteniendo los siguientes resultados:

A) Adición de peróxido de hidrógeno gota a gota sobre la solución a ebullición:

Tiempo de arrastre:	$\frac{1}{2}$ hora.
SCNK puesto:	24,85
CNH hallado:	24,15
CO_2 hallado:	0,92
CO_2 corregido:	0,67
Suma CO_2 + CNH:	24,82
Diferencia:	-0,03
Error:	-0,01 %

B) Adición de H_2O_2 30 % gota a gota sobre la solución a ebullición:

Tiempo de arrastre:	$\frac{1}{2}$ hora
SCNK puesto:	24,85
CNH hallado:	24,35
CO_2 hallado:	0,76
CO_2 corregido:	0,51
Suma CO_2 + CNH:	24,86
Diferencia:	+0,01
Error:	+0,04 %

Como se puede observar, estos dos ensayos son análogos y los resultados obtenidos, prácticamente, coincidentes.

C) Adición de peróxido de hidrógeno 30 % en ligero exceso, de una sola vez, sobre la solución hirviente:

Tiempo de arrastre:	½ hora
SCNK puesto:	24,85
CNH hallado:	23,20
CO ₂ hallado:	1,95
CO ₂ corregido:	1,70
Suma CO ₂ + CNH:	24,90
Diferencia:	+0,05
Error:	+0,02 %

D) Adición de peróxido de hidrógeno 30 % en ligero exceso, de una sola vez sobre la solución fría. Arrastre con nitrógeno después de terminada la oxidación del sulfocianuro (confirmada posteriormente con sal férrica).

SCNK puesto:	24,85
CNH hallado:	8,93
CO ₂ hallado:	16,25
CO ₂ corregido:	16,00
Suma CO ₂ + CNH:	24,93
Diferencia:	+0,08
Error:	+0,32 %

E) Adición de peróxido de hidrógeno 0,6N, de una sola vez, en ligero exceso, sobre la solución fría.

SCNK puesto:	24,85
CNH hallado:	17,80
CO ₂ hallado:	7,40
CO ₂ corregido:	7,15
Suma CO ₂ + CNH:	24,95
Diferencia:	+0,10
Error:	+0,4 %

De los resultados obtenidos en los ensayos realizados, resultados que se pueden estimar como correctos en su precisión, se desprende que la suma de las cantidades de ácido cianhídrico y dióxido de carbono obtenidas en la oxidación del sulfocianuro alcalino, permanece constante cualesquiera que sean las condiciones en las que se verifique la reacción.

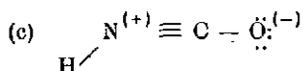
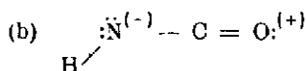
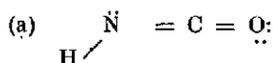
Por el contrario, la relación ácido cianhídrico : dióxido de carbono, no es constante y es función de las condiciones operatorias y pequeñas variaciones de estas condiciones producen notorios cambios en el valor de dicha relación. Por lo tanto, no es posible la determinación de unos coeficientes que permiten el establecimiento de una reacción que refleje este proceso.

E) Estudio de la suma $\text{CNH} + \text{NH}_4^+$

Ya hemos visto que SCHULEK (14) admitía dos etapas en la oxidación de los sulfocianuros en medio básico. En la primera, el azufre pasaba a sulfato y en la segunda el cianuro formado se oxidaba a cianato que, por subsiguiente hidrólisis, se desdoblaba en carbonato y amoníaco.

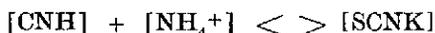
Nuestras experiencias en medio ácido nos confirman conclusiones idénticas, salvo que no todo el ácido cianhídrico formado, se oxide a ciánico (la proporción oxidada depende de las condiciones operatorias, como hemos visto). Únicamente la parte que se oxida a ciánico sufre hidrólisis originando dióxido de carbono y iones amonio.

Aunque el ácido ciánico ($K = 1,2 \times 10^{-4}$) es un ácido mucho más fuerte que el cianhídrico ($K = 4,9 \times 10^{-10}$, 0°C), su solución acuosa es bastante inestable y tiende a descomponerse (37), (38). PAULING (39), acepta, en resonancia, las siguientes tres estructuras para el ácido ciánico:



si bien —dice— la contribución de la (c) es algo menor que la de las otras dos.

Según estas estructuras, en su hidrólisis se nos formaría la misma cantidad de iones amonio que de dióxido de carbono. Entonces, en la oxidación de los sulfocianuros, la cantidad de iones amonio determinada, sería equivalente a la de dióxido de carbono hallada, y se verificaría que



Como la reacción se realiza en medio ácido, el nitrógeno del ácido ciánico queda en el matraz de reacción, en forma de sal amónica, como ya vimos cuando se realizó el análisis cualitativo de los productos obtenidos en dicha reacción, sección IV.

(37) N. V. SIDORWICK, *Chemical Elements and their Compounds*, pág. 573. First edition, University Press Oxford.

(38) *Id.*, 670.

(39) L. PAULING, *The nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press, 3.ª edic., 273-4 (1960).



Así, pues, y pensando en todo esto, los contenidos de los matraces de reacción de las experiencias A, B, C, D, y E del apartado anterior se aforaron con agua destilada, exenta de amoníaco, a 250 mls.

Se tomaron partes alícuotas de cada matraz y se determinó el nitrógeno, como amoníaco, colorimétricamente; aprovechando la reacción coloreada con el reactivo Nessler. Se utilizó la técnica fotocolorimétrica, con filtro de 460 mls., dada por MICHAEL J. TARAS (40). Los resultados obtenidos se dan en la tabla VI.

TABLA VI

Experiencia	Parte alícuota	T %	Densidades ópticas	mgr. N	mls. NH ₃ 0,1N corresp. a la muestra oxidada
A	10 ml.	78,0	10,79	0,0386	0,69
B	20 ml.	66,5	17,72	0,0712	0,51
C	10 ml.	59,0	22,91	0,0940	1,68
D	1 ml.	60,5	21,82	0,0893	15,95
E	3 ml.	52,0	28,40	0,1192	7,10

Resultados que, comparados con los obtenidos para el carbónico en una misma muestra de sulfocianuro oxidado (experiencias A, B, C, D y E) se puede observar son, prácticamente iguales. Como lo demuestran los datos recogidos en las tablas VII y VIII.

TABLA VII

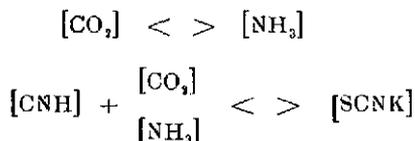
Experiencias	mls. CO ₂ 0,1M hallados	mls. NH ₃ 0,1N hallados	Diferencia
A	0,67	0,69	0,2
B	0,51	0,51	0,00
C	1,70	1,68	0,02
D	16,00	15,95	0,05
E	7,15	7,10	0,05

TABLA VIII

Exper.	mls. SCNKO, 1N puesto	mls. CNH 0,1N hallado	mls. NH ₃ 0,1N hallado	Suma	Diferencia	% Error
A	24,85	24,15	0,69	24,84	-0,01	-0,04
B	24,85	24,35	0,51	24,86	+0,01	+0,04
C	24,85	23,20	1,68	24,88	+0,03	+0,12
D	24,85	8,93	15,95	24,88	+0,03	+0,12
E	24,85	17,80	7,10	24,90	+0,05	+0,20

(40) F. BOLZ, *Colorimetric Determination of nonmetals*, pág. 84. Interscience Publishers. Inc. N. Y. 1958.

Es decir, queda plenamente demostrado que tanto el NH_3 , como el dióxido de carbono formados, provienen de la hidrólisis del ácido ciánico y por tanto:



FOTOCOLORIMETRÍA - CURVA DE CALIBRADO

Como en toda técnica de análisis fotocolorimétricos, fué preciso construir, previamente, la curva de calibrado, que se hizo según el método Nessler descrito por M. J. TARAS (40).

MÉTODO NESSLER

Se preparó una solución patrón con sulfato amónico R. A. (Merk) de la que 1 ml. contenía 1 mgr. de nitrógeno. Puesto que la ley de Beer sólo se cumple para concentraciones de nitrógeno comprendidas entre 20 y 250 m se tomaron volúmenes de 5, 10, 15, 20 y 25 mls. de la solución «Stock» y se diluyeron a 100 mls., en matraz aforado, con agua destilada libre de amoníaco. Después, se tomó 1 ml. de cada una de estas soluciones y se llevó a un volumen de 50 mls. en matraz aforado. Se añadió a cada matraz 1 ml. de reactivo Nessler y después de diez minutos se determinó, fotocolorimétricamente, el porcentaje de transmisión de cada solución, empleando longitud de onda de 460 m_μ .

Las unidades de transmisión se transformaron en densidades ópticas $\times 100$ y se representó, sobre papel milimetrado, la curva de calibrado tomando en ordenadas densidades ópticas $\times 100$ y en abscisas mgrs. de nitrógeno; se obtuvieron los siguientes resultados:

Mgr. nitrógeno:	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
T % :	74	57	44,5	35	29
Dens. ópticas :	13,00	24,41	35,17	45,59	53,8

resultados que permitieron trazar la curva representada en la fig. 5.

Todos los valores de densidades ópticas que se dan en este trabajo, estén multiplicadas por 100.

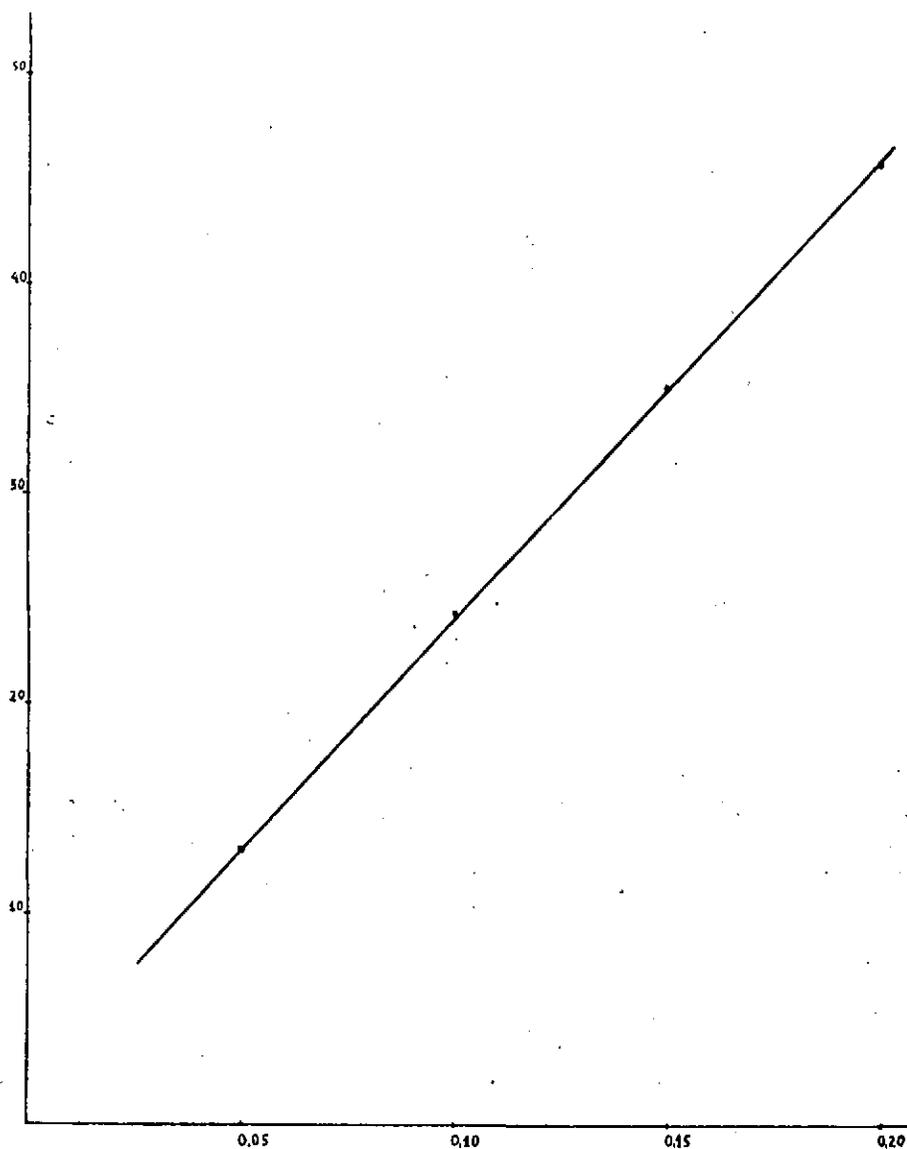


Fig 5

F) Influencia del pH

A través de todas las experiencias realizadas hasta ahora, se ha podido observar la gran influencia que ejerce no sólo la temperatura, sino la concentración y forma de añadir el oxidante, sobre la relación CNH/NH_3 ó CNH/CO_2 , así como sobre la velocidad de reacción.

Ahora, nos proponemos estudiar la posible influencia del pH del medio, refiriéndonos siempre a un medio ácido, pues ya hemos visto que a altos valores de pH, medio básico, los productos de reacción son distintos y este caso corresponde estudiarlo en capítulo aparte.

Ya conocemos los productos que se forman en la reacción originada en medio ácido (SO_4H_2 , CNH , CO_2 y NH_4^+) en condiciones operatorias distintas. Por tanto, para ver en que forma influye el pH, ha de ser suficiente realizar la reacción a distintos valores del mismo en idénticas condiciones operatorias, y determinar uno cualquiera de los productos de reacción.

Como nos interesa precisión y rapidez, optamos por determinar el nitrógeno, como amoníaco. Así, cometemos menos error, pues se hará fotocolorimétricamente, y la oxidación la podemos realizar en vaso abierto.

Para todas las experiencias se sigue la misma técnica:

En un vaso de precipitados, de 250 c.c., se ponen 25 mls. de SCNK 0,1N ($f = 0,8939$), 1 ml. de MoO_4Na_2 , al 5 %, como catalizador. El volumen total se lleva a 100 mls. con agua destilada. Se ajusta el pH con SO_4H_2 y NaOH utilizando un potenciómetro *Philips* con electrodos de vidrio y calomelanos. Se calienta la disolución hasta casi ebullición y se añade un exceso de H_2O_2 del 30 % (5 mls.). Una vez terminada la reacción y descompuesto todo el peróxido de hidrógeno en exceso, se hierve unos minutos, para expulsar el ácido cianhídrico. Se deja enfriar, se vuelve a medir el pH y se lleva a un matraz aforado de 250 mls. Se toman partes alícuotas y se determina el nitrógeno, según la técnica colorimétrica descrita anteriormente.

De los resultados obtenidos (tabla IX) se deduce, que, si bien dentro de un medio ácido tiene influencia el valor de pH, ésta es menor que la que pueda ejercer la temperatura o la forma de añadir el oxidante, pues la máxima variación en los valores de amoníaco obtenidos, como se puede apreciar en la tabla, es de 1,48 mls. 0,1N; mientras que, cuando se hacen variar los dos últimos factores mencionados, la variación en las cantidades obtenidas es mucho mayor.

Además, se observa, que, conforme aumenta el valor del pH, aumenta la cantidad de amoníaco producido, lo que demuestra que la oxida-

ción del ácido cianhídrico a ciánico se incrementa paralelamente, pues —como hemos visto anteriormente—, es de la hidrólisis del ácido ciánico de donde procede el amoníaco.

TABLA IX

pH inicial	pH final	mls. parte alicuota	T %.	Densidades ópticas	mgr. N	mls. NH_3 0,1N procedentes del SCN^- oxidado
1	0,92	3	71	14,87	0,05625	1,33
2	1,5	2	77,5	11,02	0,0388	1,40
3	1,68	2	71,5	14,57	0,0550	1,96
4	1,66	2	71	14,87	0,05625	2,01
5	1,72	2	67	17,39	0,0675	2,40
6	1,78	2	63	20,07	0,07875	2,81

VI

SULFATOS

Al hacer el análisis cualitativo de los productos de reacción entre los sulfocianuros alcalinos y el peróxido de hidrógeno, comprobamos, como ya se ha dicho, la formación del ión $\text{SO}_4^{=}$.

Este hecho nos llevó a pensar que, si la transformación del azufre del SCN^- en $\text{SO}_4^{=}$ era cuantitativa, nos podría servir como método analítico en la determinación de sulfocianuros, transformándolos al estado de sulfatos.

En un estudio bibliográfico, previo a nuestro trabajo experimental, en la obra de TREADWELL (41) nos encontramos con que, aparte de la clásica y excelente determinación gravimétrica como SCNAg , cuando hay presentes haluros o cianuros, se recurre a una oxidación del SCN^- a $\text{SO}_4^{=}$.

Cuando no hay presentes sulfatos u otros compuestos de azufre, TREADWELL (41) dice que «se puede determinar con *mucha exactitud* el ácido sulfocianico oxidándole y precipitando mediante cloruro de bario el ácido sulfúrico formado». Para lo cual recomienda añadir exceso de *agua de bromo* a la solución de sulfocianuro alcalino, calentar de media a una hora en baño maría, acidular con ácido clorhídrico y realizar la clásica determinación gravimétrica como sulfato bórico.

Más adelante dice: «En vez del agua de bromo se puede emplear como oxidante el *ácido nítrico*», y recomienda no tratar el sulfocianuro alcalino sólido, con ácido nítrico concentrado en vasija abierta, por volatilizarse algo de ácido sulfocianhídrico.

Hace referencia a la técnica empleada por E. HEBERLEIN en la oxida-

(41) F. P. TREADWELL, *Tratado de Química Analítica*, II, 297-99 (Sexta edic. española, M. Marín, Barcelona, 1945).



ción con nítrico. A 20 ml. de una solución 0,1N de sulfocianuro alcalino le añadía 10 ml. de ácido nítrico fumante rojo, enfriando con hielo. La solución pasa de amarillo a rojo, y, después, a incolora y todavía no se ha oxidado completamente todo el azúfre a ácido sulfúrico. Para conseguir la oxidación completa, tiene que hervir suavemente la solución incolora durante dos horas. Entonces, evapora la solución hasta sequedad, diluye con agua, precipita, a ebullición, con Cl_2Ba , etc. De esta forma encontró valores de 99, 79 y 99,94 por 100, con respecto al sulfocianuro potásico empleado.

Cuando la oxidación la efectúa en un matraz esmerilado, con refrigerante a reflujo, con exceso de ácido nítrico fumante, rojo, y hierve durante dos horas, encuentra 100,1 y 100,2 por 100 con respecto al sulfocianuro alcalino empleado.

W. BORCHERS (42) nos dá más seguridades en la oxidación total del sulfocianuro con su método en el que también emplea ácido nítrico ($d = 1,37$) como oxidante.

Primeramente, cuando hay presentes sulfatos, precipita el sulfocianuro de plata y filtra. Es este precipitado el que ataca con ácido nítrico, «no produciéndose así reacción enérgica y no hay que temer pérdidas de ácido sulfocianico». Calienta a ebullición durante tres cuartos de hora, con lo cual la oxidación del ácido sulfocianico está terminada con toda seguridad. Evapora a pequeño volumen (para desalojar el ácido nítrico); precipita, mediante nitrato bórico, el ácido sulfúrico; en el líquido, que contiene plata, filtra, etc. También nos dice TREADWELL (42) que «se puede oxidar el ácido sulfocianico en solución amoniacal por peróxido de hidrógeno que le convierte en ácido sulfúrico. La oxidación es mucho más lenta que con el ácido nítrico». Según M. HEBERLEIN, cuando se opera con arreglo a este método, se añade al sulfocianuro alcalino en cuestión mucho exceso de peróxido de hidrógeno, al 3 por 100 (por cada 20 ml. de sulfocianuro alcalino hay que emplear 120 mls. de peróxido de hidrógeno al 3 por 100), se hace amoniacal, se deja en reposo 24 horas a la temperatura ordinaria, se calienta luego dos horas en baño maría y, finalmente, a ebullición; se acidula con ácido clorhídrico, se precipita el ácido sulfúrico, con cloruro bórico, y se pesa el sulfato bórico.

Después nos habla de la oxidación con *percarbonato potásico* diciendo que es muy lenta y no de confianza.

F. V. SCHUSTER (18), en un trabajo posterior (1929) a los de E. HEBERLEIN y W. BOSCHERS, mencionados por TREADWELL, al estudiar la ac-

(42) W. BORCHERS, *Repert d. anal. Chem.*, 130 (1881). (Rf). F. P. Treadwell, «Tratado de Química Analítica», II, 297-99.—Sexta edic. española, M. Marín, Barcelona, 1945).

ción del peróxido de hidrógeno sobre los cianuros, nos dice que los sulfocianuros se comportan de la misma forma, «el sulfocianuro se oxida a ácido sulfúrico», son sus palabras.

Hace referencia al trabajo antes citado de E. HEBERLEIN, en el que emplea disolución amoniaca de peróxido de hidrógeno al 3 ó 4 % y nos dice: «Su método tiene la desventaja de que son necesarias 24 horas para la total oxidación. Se ha demostrado que la oxidación es mucho más rápida con perhidrol». A continuación SCHUSTER (18) explica el método por él empleado, que es el siguiente:

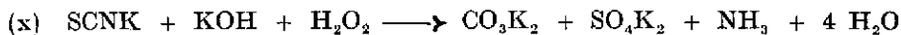
«0,1 - 0,2 grs. de la muestra sólida, o una cantidad correspondiente de una solución de SCN^- , se mezcla con alrededor de 50 ml. de hidróxido sódico, 0,5N y 5 ml. de perhidrol; se calienta la mezcla en un vaso tapado, sobre baño maría, durante una hora. Después, se calienta a ebullición y se hierve durante un cuarto de hora, aproximadamente. Se acidifica con ClH y se precipita con solución de cloruro bárico.

Dos soluciones de SCNK de 17,47 grs/litro (I) y otra de 11,35 grs/litro (II). (Determinados por valoración con solución de nitrato de plata N/10, añadiendo como indicador sulfato férrico amónico) fueron analizadas según el método descrito y dieron:

	I	II
	17,17	
		11,24
	17,40 Promedio 17,43 gr/l.	11,27
		11,29
	17,73	

El método puede utilizarse aun cuando haya iones precipitables por nitrato de plata, con tal de que no haya presentes compuestos de azufre oxidables por perhidrol».

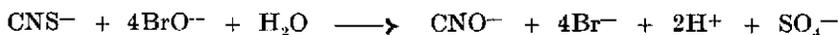
Así, también S. SCHULEK (14), al estudiar, mucho después (año 1938), la reacción entre los sulfocianuros alcalinos y el peróxido de hidrógeno, en solución alcalina, nos dice que la reacción transcurre en dos fases. Primeramente, el azufre del sulfocianuro se oxida a ácido sulfúrico, y, después, el cianuro se descompone en carbonato y amoníaco.



y añade: «según nuestras experiencias, la reacción (x) transcurre un 98 % en la dirección señalada».

Y como F. V. SCHUSTER, SCHULEK (14) le dá aplicación analítica a la reacción anteriormente mencionada, para la determinación de mezclas de haluros cuando hay presentes sulfatos.

En resumen, han sido muchos los investigadores que han estudiado la oxidación de sulfocianuros a sulfatos, mediante el peróxido de hidrógeno, por ejemplo, A. CASOLI (43); y mediante oxidantes tales como el hipobromito —I. LINGANE (44), H. RECKMAN (45)—, el permanganato o el bromo, F. P. TREADWELL y C. MAYR (46), ERLEMMEYER (47).



Todo lo que hemos dicho hasta ahora es, resumidamente, la historia de la determinación analítica de sulfocianuros alcalinos al estado de sulfatos. Queda brevemente reflejado aquí todo lo fundamental que, materialmente, hemos podido recopilar de la bibliografía a nuestro alcance.

Como se ve, y concretándonos al caso de la oxidación con peróxido de hidrógeno, que parece ser la técnica más rápida y precisa, queda de manifiesto que no se ha abordado el problema de una manera total, y además, existe cierta discrepancia en el aspecto cuantitativo de la reacción.

Permanece planteado, pues, un problema que nos parece sugestivo y digno de estudiarse. Por una parte, es ver si, cuando la oxidación de los sulfocianuros la realizamos en medio ácido, es posible una dosificación en forma de sulfatos.

Por otra, tratar de aclarar la discrepancia en el aspecto cuantitativo; tema muy seductor y que merece un examen cuidadoso. También, y esto nos parece ya una realidad, tratar de mejorar la técnica de la oxidación mediante el empleo de catalizadores adecuados.

PARTE EXPERIMENTAL

Se hicieron las determinaciones gravimétricas de sulfatos, en las soluciones de sulfocianuro potásico, oxidados con peróxidos de hidrógeno al 30 %, a todos los pH comprendidos entre 1 y 11, e incluso en medios todavía más fuertemente básicos. A la vista de los buenos resultados obtenidos en los ensayos que hemos reflejado en las páginas anteriores, se utilizó wolframato sódico al 5 % como catalizador.

(43) A. CASOLI, *Bull. Soc. Chim.*, 77, 1004 (1911). (Rf. P. Pascal, «Traité de Chimie Minerale», V, 287, Masson et Cie. Editeurs, Paris, 1931).

(44) J. J. LONGANE, *Electroanalytical Chemistry*, Interscience, New York, London, 1953. (Rf. Wollhoff and Belcher, «Volumetric Analysis», III, 590, Interscience Publishers, Inc N. Y. 1957).

(45) H. RECKMAN, *E. Anal. Chem.*, 130, 39 (1944). (Rf. Kollhoff and Belcher, «Volumetric Analysis», 590).

(46) F. P. TREADWELL et C. MAYR, *Z. Anorg. Chem.* 92, 127 (1915). (Rf. P. Pascal, «Traité de Chimie Minerale», V, 288, Masson et Cie. Editeurs, Paris, 1931).

(47) ERLEMMEYER, *Jahrb.*, 720 (1859). (Rf. P. Pascal, *Traité de Chimie Minerale*, V, 288, Masson et Cie. Editeurs, Paris, 1931).



Los datos obtenidos los damos a continuación, en forma de cuadro, con el fin de que tengamos una visión global y podamos discutir con facilidad los resultados.

Como en algunos ensayos encontramos números por exceso, investigamos sulfatos en el peróxido de hidrógeno empleado en la oxidación, con resultado positivo. Con objeto de evitar este inconveniente analizamos las distintas marcas de peróxido de hidrógeno del comercio y todas ellas contenían sulfatos. Esto nos obligó a la determinación cuantitativa de esos sulfatos contenidos en el peróxido de hidrógeno, para poder corregir adecuadamente las cifras obtenidas en la precipitación de los sulfocianuros, oxidados a sulfatos con ese oxidante.

El sulfato bórico calculado, se obtuvo suponiendo que todo el azufre del sulfocianuro se convirtió en sulfatos.

En todas las soluciones se pusieron 25 mls. SCNK 0,1N ($f = 0,9506$), y un ml. de catalizador. Después de la oxidación, se llevó el volumen a 250 mls. y se tomaron dos muestras (50 y 100 mls.) en las que se determinaron los sulfatos. El porcentaje de error dado, corresponde al valor medio de estas dos muestras analizadas.

Los pH iniciales se ajustaron con NaOH y ClO_4H .

A la vista de los resultados que figuran en la tabla X y, concretamente de los de la columna de errores relativos, se observa existe una relativa uniformidad en la magnitud del error a partir de $\text{pH} = 3$ en adelante y que esa magnitud es admisible para fines analíticos. En cambio, a valores de $\text{pH} < 2$, aunque también existe uniformidad, la magnitud del error es bastante considerable y muy diferente de los valores obtenidos para las otras determinaciones y excesiva para fines prácticos.

ANOMALÍAS A VALORES MUY BAJOS DE pH

Repetidas las determinaciones a estos valores de pH 1 y 2, por si hubiésemos cometido algún error en la parte operatoria, observamos los mismos resultados, prácticamente, que en las primeras determinaciones. Según lo demuestra la tabla XI.

Cuando operamos en medio básico, cometemos la misma magnitud de error que F. V. SCHUSTER (18) en sus trabajos ($-0,7\%$). En medio neutro y no muy ácido, la transformación del sulfocianuro en sulfato es, prácticamente, total.

Ahora bien. ¿Por qué al operar en medios muy ácidos ($\text{pH} = 1$, $\text{pH} = 2$) obtenemos resultados tan bajos?

TABLA X

pH	gr. SO ₄ Ba en 100 m.	gr. SO ₄ Ba 50 mls. × 2	Resultado medio ref. a 100 mts.	mls H ₂ O ₂	gr. SO ₄ Ba en H ₂ O ₂	gr. SO ₄ Ba proc. SCN ⁻	V. calc.	difer.	% Error
1	0,2177	0,2198	0,2187	5	0,0027	0,2140	0,222	0,0080.	-3,6
2	0,2187	0,2188	0,2188	5	0,0027	0,2140	0,222	0,0079	-3,5
3	0,2232	0,2236	0,2334	5	0,0027	0,2207	0,222	0,0013	-0,6
4	0,2259	0,2265	0,2262	5	0,0027	0,2235	0,222	0,0015	+0,6
5	0,2250	0,2282	0,2266	5	0,0027	0,2239	0,222	0,0019	+0,8
6	0,2236	0,2260	0,2248	5	0,0027	0,2221	0,222	0,0001	+0,04
7	0,2237	0,2236	0,2236	5	0,0027	0,2209	0,222	0,0011	-0,4
8	0,2235	0,2248	0,2241	5	0,0027	0,2214	0,222	0,0006	-0,2
9	0,2237	0,2233	0,2235	5	0,0027	0,2208	0,222	0,0012	-0,5
10	0,2266	0,2266	0,2266	5	0,0027	0,2200	0,222	0,0020	-0,9
11	0,2262	0,2274	0,2268	10	0,0052	0,2214	0,222	0,0006	-0,2
12	0,2276	0,2280	0,2278	10	0,0052	0,2225	0,222	0,0005	+0,2
	0,2257	0,2258	0,2258	10	0,0052	0,2204	0,222	0,0016	-0,7

TABLA XI

pH	gr. SO ₄ Ba en 100 mls.	gr. SO ₄ Ba 50 mls × 2	Resultado med. ref. a 100 mls.	gr. SO ₄ Ba en H ₂ O ₂	gr. SO ₄ Ba procedente del SCN ⁻	V. Calc.	Diferen.	% Error
1	0,2170	0,2184	0,2177	0,0027	0,2150	0,222	0,007	-3,1
2	0,2196	0,2230	0,2216	0,0027	0,2189	0,222	0,0032	-1,4

TABLA XII

pH	gr. SO ₄ Ba 100 mls	gr. SO ₄ Ba 50 mls × 2	Resultado med. ref. a 100 mls	gr. SO ₄ Ba en H ₂ O ₂	grs. SO ₄ Ba procedente del SCN ⁻	V. calc.	Diferen.	% Error
Oxidac. inmed.	0,2167	0,2178	0,2173	0,0027	0,2146	0,222	0,0074	-3,3
Oxidac. 48 horas	0,2179	0,2186	0,2183	0,0027	0,2156	0,222	0,0064	-2,8
Oxidac. 48 horas neutrál	0,2151	0,2174	0,2163	0,0027	0,2136	0,222	0,0084	-3,5

TABLA XIII

pH	grs. SO ₄ Ba 100 mls.	grs. SO ₄ Ba 50 mls. × 2	Resultado med. ref. 100 mls.	mls. H ₂ O ₂	gr. SO ₄ Ba en H ₂ O ₂	gr. SO ₄ Ba procedente SCN ⁻	V. calc.	Diferen.	% Error
1	0,2277	0,2266	0,2270	5	0,0027	0,2243	0,222	0,0023	+1,0
2	0,2247	0,2270	0,2258	5	0,0027	0,2231	0,222	0,0011	+0,5



Pensamos que pudiera ser debido a una de estas causas: Que en medio tan fuertemente ácido se forme algún compuesto volátil de azufre, o que, a consecuencia de dicha acidez, se solubilizara una pequeña parte del SO_4Ba precipitado.

Esta segunda hipótesis no nos pareció admisible, por no ser tan extraordinariamente elevada la acidez. No obstante, acudimos al campo experimental y repetimos los ensayos de la siguiente forma:

Se acidifican con ClO_4H tres muestras a la misma acidez ($\text{pH} = 1$). Una de ellas se oxida con H_2O_2 , inmediatamente. Las otras dos se oxidan después de 48 horas y una de ellas se neutraliza, antes de precipitar, con Cl_2Ba . Los resultados obtenidos se recogen en la tabla XII.

Como puede observarse, se vuelven a obtener resultados muy bajos.

Reconsideramos el problema e inmediatamente nos damos cuenta de una cosa. La técnica utilizada hasta ahora es la siguiente: Después de acidificar a $\text{pH} = 1$, con ClO_4H , la solución conteniendo el sulfocianuro y el catalizador, calentamos hasta casi ebullición y entonces añadimos el peróxido de hidrógeno. Una vez efectuada la oxidación, dejamos enfriar a la temperatura ambiente, llevamos el volumen a 250 mls., en matraz aforado, de donde tomamos partes alícuotas para precipitar los sulfatos.

Se calentaba la solución, antes de añadir el oxidante, con el fin de que la oxidación y la eliminación del ácido cianhídrico formado fuese lo más rápida posible y se realizasen a un tiempo. Ahora bien, descartada la posibilidad de que la causa de los resultados bajos fuese la solubilización de una pequeña parte del SO_4Ba precipitado, hemos de admitir la formación de un producto volátil, de azufre. En este caso, los resultados serían bajos, tanto si la oxidación la realizáramos inmediatamente o a las 48 horas de acidificar, toda vez que la adición del oxidante la hacemos sobre la solución ya caliente.

Sobre la base de esta idea, repetimos las experiencias a valores de $\text{pH} 1$ y 2 , verificando la oxidación con la solución fría e inmediatamente después de acidificar. Se calienta, después, a ebullición, para expulsar el ácido cianhídrico. Se obtuvieron los resultados contenidos en la tabla XIII que, como se puede observar, son admisibles y prácticamente iguales a los obtenidos cuando se trabaja con otros valores superiores de pH . Es decir, que cuando la oxidación a $\text{pH} = 1$ y 2 la hacemos inmediatamente después de acidificar y en frío, prácticamente, todo el azufre se nos transforma en sulfato. En cambio, cuando se oxidaba después de calentar la solución previamente acidificada, no todo el azufre pasaba a $\text{SO}_4^{=}$. Esto nos reafirmó en la idea de que cuando la solución de sulfo-

cianuro potásico la acidificábamos, hasta pH muy bajo, se formaba un producto, volátil, de azufre.

Efectivamente, TREADWELL (48) al estudiar las reacciones cualitativas del ión SCN^- nos dice: «El ácido sulfúrico moderadamente concentrado ($5 \text{ SO}_3\text{H}_2 : 4 \text{ H}_2\text{O}$) descompone los sulfocianatos, desprendiéndose oxisulfuro de carbono, que arde con llama azul».



P. KLASON, G. BENDER, y ILOSVAY DE N. ILOVA (49), (50), (51) preparan el sulfuro de carbonilo por acción del sulfocianuro potásico sobre ácido sulfúrico diluido. «El sulfocianuro pasa primeramente a ácido tiocianico y este ácido es, entonces, hidrolizado a sulfuro de carbonilo y amoníaco. El amoníaco reacciona con el exceso de ácido presente y pasa a sal amónica:



De igual forma lo prepara P. PASCAL (52) y obtiene como productos secundarios CO_2 , CNH , H-COOH y S_2C .

Y VOM LIPPMAN (53), para determinar el azufre total contenido en el gas de alumbrado, transforma el sulfuro de carbonilo y el sulfuro de carbono, en ácido sulfúrico, haciendo burbujear los gases a través de una mezcla de hidróxido sódico y perhidrol.

Al acidificar fuertemente la solución de sulfocianuro potásico, hemos podido comprobar como productos volátiles, ácido sulfocianhídrico y sulfuro de carbonilo, porque los gases recogidos sobre solución de acetato de plomo precipitaban el acetato básico; y si se recogían sobre solución acuosa de hidróxido sódico, al acidificar ésta, se desprendía ácido sulfhídrico. La presencia de ácido sulfocianhídrico se constató por el color rojo anaranjado que se formó cuando los gases se recogieron sobre solución ácida de sal férrica, así como por el precipitado blanco característico formado al hacerlos pasar a través de solución nítrica de nitrato de plata.

(48) F. P. TREADWELL, *Tratado de Química Analítica*, 1, 354, 3.ª edic. española. M. Marín, Barcelona, 1944.

(49) P. KLASON, *Journ. pract. Chem.*, 36, 66, 1887. (Rf/. M. Mellor, «Inorganic and Theoretical Chemistry», V, 972, Longmans, Green and Co. N. Y. 1932.

(50) C. BENDER, *Liebig's Ann.*, 148, 137, 1898. (Rf/. M. Mellor, «Inorganic and Theoretical Chemistry», V, 972, Longmans Green and Co., N. Y. 1932.

(51) C. ILOSVAY DE N. ILOVA, *Bull. Soc. Chim.*, 37, 294, 1882. (Rf/. W. Mellor, «Inorganic and Theoretical Chemistry», V, 972, Longmans, Green and Co, N. Y. 1932.

(52) P. PASCAL, *Traité de Chimie Minérale*, V, 239. Masson et Cie. Editeurs. París, 1931.

(53) V. LIPPMAN *Chem. Ztg.* 46, 79 (1922). (Rf/. P. Pascal, *Traité de Chimie Minérale*, V, 242, Masson et Cie. Editeurs, París, 1931).



Además, al oxidar la solución colectora, con peróxido de hidrógeno y añadir solución de cloruro bórico, se formó un precipitado de sulfato bórico. Esto último nos podría hacer pensar en la presencia de sulfocianógeno ya que GME LIN (53 bis) nos dice que por acción del peróxido de hidrógeno sobre una solución de sulfocianuro potásico se forman, junto al SO_4H_2 , NH_3 , CNH , SCNH y (SCN) , pero el no haber apreciado, ni siquiera, indicios de oxidación en una solución colectora de ioduro potásico nos hace suponer la no existencia, en nuestro caso, de dicho compuesto.

Con el fin de asegurar los datos procedemos a repetir las experiencias a todos los valores de pH desde 1 hasta 11 y en medio fuertemente básico, empleando la última técnica descrita. (Tabla XIV).

A la vista de la tabla XIV y de todas las experiencias hasta ahora realizadas, se puede decir que, si se emplea una técnica adecuada, es posible lograr una determinación cuantitativa de sulfocianuro, previa oxidación a sulfatos y precipitación de éstos como sulfato bórico, desde medios fuertemente ácidos a fuertemente básicos. Cuando se haya de operar con soluciones de pH muy bajo (1, 2 ó 3) es conveniente, si se quiere obtener buenos resultados, oxidar inmediatamente después de acidificar y sobre la solución fría. Una vez terminada la oxidación ya se podrá calentar, para expulsar el ácido cianhídrico.

Además, el proceso de oxidación es casi instantáneo con el empleo de catalizadores tipo molibdato.

La aplicación directa del método analítico dado no es factible cuando haya presentes compuestos de azufre que puedan ser oxidados a sulfatos, total o parcialmente, por el peróxido de hidrógeno, pues, al efectuar la precipitación con cloruro bórico, lo harían conjuntamente los sulfatos procedentes de la oxidación de estos compuestos de azufre y del sulfocianuro oxidado.

En el caso de que junto con el sulfocianuro haya, también sulfatos, se puede seguir, en principio, el método de W. BORCHER (41), es decir, precipitar el sulfocianuro como sal de plata, filtrar y lavar.

Después, en lugar de oxidar directamente con ácido nítrico —con todos los inconvenientes que esto lleva consigo— disolver el SCNAg con amoníaco, añadir unas gotas de molibdato sódico al 5 % y oxidar con «perhidrol». Los sulfatos formados, acidificada la solución con ácido nítrico se precipitarán con solución de nitrato bórico, pues si se intentase la precipitación con cloruro bórico precipitaría, al mismo tiempo, cloruro de plata.

(53 bis) A. GOLDBERG, *J. Pr. Che.* (2), 64, 166 (1901). (Rf/. Gmelin, 22, Kalium, 908).

TABLA XIV

pH	gr. SO ₄ Ba 100 mls.	gr SO ₄ Ba 50 mls. × 2	Resultado med. ref. 100 mls.	mls. H ₂ O ₂	gr. SO ₄ Ba en H ₂ O ₂	gr. SO ₄ Ba procedente SCN ⁻	V. calc.	Diferencia	% Error
1	0,2265	0,2264	0,2264	5	0,0027	0,2237	0,222	+0,0017	+0,8
2	0,2262	0,2256	0,2259	5	0,0027	0,2232	0,222	+0,0012	+0,5
3	0,2237	0,2250	0,2243	5	0,0027	0,2216	0,222	-0,0004	-0,1
4	0,2225	0,2250	0,2237	5	0,0027	0,2210	0,222	-0,0010	-0,4
5	0,2228	0,2232	0,2230	5	0,0027	0,2203	0,222	-0,0017	-0,7
6	0,2274	0,2272	0,2273	5	0,0027	0,2246	0,222	+0,0026	+1,0
7	0,2232	0,2232	0,2232	5	0,0027	0,2205	0,222	-0,0015	-0,7
8	0,2253	0,2266	0,2259	5	0,0027	0,2232	0,222	+0,0012	+0,5
9	0,2235	0,2228	0,2232	5	0,0027	0,2215	0,222	-0,0015	-0,6
10	0,2254	0,2264	0,2259	5	0,0027	0,2232	0,222	+0,0012	+0,5
11	0,2275	0,2280	0,2277	10	0,0052	0,2225	0,222	+0,0005	+0,2
12	0,2252	0,2260	0,2256	10	0,0052	0,2204	0,222	-0,0016	-0,7
100 NaOH 0,1N	0,2260	0,2264	0,2262	10	0,0052	0,2210	0,222	-0,0010	-0,4



VII

ESTUDIO CUANTITATIVO DE LOS PRODUCTOS
DE REACCION

MEDIO BÁSICO

A) Generalidades.

Ya hemos visto, anteriormente, que todos los trabajos encontrados sobre la oxidación de sulfocianuros con peróxido de hidrógeno hacían referencia al medio básico. Al oxidar en este medio, se producían, por una parte, sulfatos, y, por otra, carbonatos y amoníaco, como consecuencia de la hidrólisis del cianato formado. El fenómeno se puede formular, resumidamente, así:



E. SCHULEK (14) dice que esta reacción transcurre en un 98 % en la dirección señalada, y como producto secundario de dicha reacción, comprueba siempre la existencia de nitritos.

F. SCHUSTER (18) demuestra, como ahora veremos, que se forma como producto secundario ácido nítrico. No excluye la posibilidad de otras reacciones secundarias. Este investigador, en su trabajo ya mencionado, después de dar su método para determinar sulfocianuros como sulfatos, en mezclas de haluros, nos dice:

«Sería interesante, para fines analíticos el que la oxidación a cianato y la hidrólisis de éste a CO_2 y NH_3 fueran reacciones cuantitativas; si esto sucediera, se podría calcular la cantidad de SCN^- por la cantidad de NH_3 ».

Para comprobar esto y ver la influencia de la concentración de OH^- , hace las siguientes pruebas:

1.º) 10 c.c. de muestra, con 11,35 gr. de SCNK por litro, fueron oxidados con 30 mls. de NaOH al 33 % y 5 mls. de perhidrol, en un matraz de destilación, eliminando por ebullición el NH_3 , que fué recogido en 50 mls. de SO_4H_2 0,5N. El sulfúrico no consumido fué valorado y se calculó, a partir de este dato el SCNK.

Hallado: 2,38 y 2,19 grs. SCNK/litro.

2.º) Lo mismo que 1) pero en lugar de NaOH concentrado, 50 mls. de NaOH N/2.

Hallado: 6,07 y 5,39 grs. de SCNK/litro.

3.º) Como 1) pero se oxidó sin NaOH. El hidróxido sódico fué añadido sólo para eliminar el amoníaco.

Hallado: 6,22 y 6,32 grs/litro.

4.º) Como 1) pero la oxidación en medio ácido (10 mls. de sulfúrico); para la destilación del NH_3 se añadió NaOH, hasta medio francamente básico.

Hallado: 3,40 y 3,69 grs/litro.

Y sigue diciendo: «Esto demuestra que la oxidación a cianato se hace tanto mejor cuanto más cercano operemos al estado neutro (solución neutra). Sin embargo, no se da nunca una transformación cuantitativa. Debe de haber reacciones secundarias, como se deduce de las pruebas».

Para ver si la oxidación y la hidrólisis son cuantitativas, sin reacciones secundarias, después de eliminar el amoníaco, determina la acidez del medio por valoración del exceso de NaOH que no ha reaccionado y observa que: «los resultados son demasiado altos y tanto más cuanto mayor es la muestra empleada. Estos valores excesivos se explican suponiendo que, junto con el ácido sulfúrico, se forman también otros ácidos. Seguramente se habrá formado ácido nítrico, dadas las cantidades demasiado pequeñas de amoníaco. De hecho, fueron positivos los ensayos con sulfato ferroso y difenilamina. Con lo cual queda demostrado que se forma, como producto secundario, ácido nítrico. Sin embargo, no quedan excluidas otras reacciones secundarias».

«La formación de óxidos de nitrógeno puede realizarse directamente a partir del sulfocianuro o a partir del amoníaco, puesto que, según *WERTH*, el amoníaco en solución acuosa puede oxidarse a NO_3H ó NO_2H , por el H_2O_2 ». Después saca algunas conclusiones. Entre otras, las siguientes:

«La oxidación de sulfocianuro con perhidrol conduce, en gran parte,

a cianato, que se hidroliza fácilmente con agua, a dióxido de carbono y amoníaco.

La cantidad de NH_3 depende de la concentración de H^+ o OH^- . Las mejores condiciones son a pH próximo a 7.

El sulfocianuro es oxidado, en parte, a óxidos de nitrógeno y tanto más cuanto mayor sea la concentración de sulfocianuro».

* * *

Ya se vió en la Sección IV, al hacer el análisis cualitativo, que después de la oxidación hay presentes nitritos y nitratos.

Nos inclinamos a creer que los óxidos de nitrógeno no se forman directamente en la oxidación del sulfocianuro con H_2O_2 , pues, aparte del trabajo de SCHUSTER (18) en la bibliografía no hemos encontrado nada a este respecto.

Más lógico es seguir la segunda alternativa de SCHUSTER, pues no sólo WEITH (54) nos habla de la oxidación del amoníaco a ácidos nitroso y nítrico, sino que también P. PASCAL (55) nos dice que el amoníaco es oxidado lentamente por el H_2O_2 dando nitrito y nitrato. J. W. MELLOR (56), al referirse a esa oxidación del amoníaco a NO_3H y NO_2H , hace observar que la oxidación se realiza rápidamente.

Aparte la bibliografía, se ha demostrado que la formación de ácidos nitroso y nítrico proviene de la oxidación del NH_3 y no del sulfocianuro, pues la formación de cianato a partir de este último es cuantitativa. El CO_2 producido corresponde, prácticamente, al sulfocianuro oxidado, como se verá en la parte experimental. Además en algunas oxidaciones hechas sobre sulfocianuro amónico (Sección VII), se ha podido comprobar que la cantidad de nitrógeno hallado en forma de nitritos y nitratos es mayor que la obtenida cuando se oxida el sulfocianuro potásico.

Así, pues, sí que resulta interesante el que la oxidación a cianato y la hidrólisis de éste a CO_2 y NH_3 sea cuantitativa, pues se pueden determinar cuantitativamente los sulfocianuros, como dióxido de carbono, siempre que se guarden las precauciones adecuadas, como más adelante veremos.

Ya hemos visto que F. SCHUSTER (18) trata de determinar sulfocianuros en forma de amoníaco y, después de algunas experiencias e interpretación de sus resultados, llega a la conclusión de que no es posible por

(54) WEITH y WEBER, *Ber.*, 7, 1743 (1874).

(55) P. PASCAL, *Traité de Chimie Minérale*, I, 941, Masson et Cie. Editeurs. Paris, 1932.

(56) J. W. MELLOR, *Inorganic and Theoretical Chemistry*, 1941. Longmans, Green and Co. N. Y., 1932.

que «la transformación en cianato no es cuantitativa», y que «esta transformación se hace mucho mejor en solución neutra».

A continuación relacionamos sus resultados expresados en porcentajes:

Ensayo 1	21 % NH ₃
» 2	53 % »
» 3	54 % »
» 4	40 % »

Estos resultados, como ahora veremos, no parecen corresponder a la realidad, y, por tanto, todas las conclusiones deducidas de su interpretación nos parecen erróneas, aunque no por ello dejan de ser meritorias.

En las cuatro experiencias utiliza 5 mls. de «perhidrol». Pues bien, dicha cantidad de oxidante es insuficiente para oxidar todo el sulfocianuro en los dos primeros ensayos, ya que el fuerte medio básico produce y acelera la descomposición de una parte del peróxido de hidrógeno. De hecho, fué positiva la reacción con sal férrica después de la oxidación, lo que demuestra que la destrucción del sulfocianuro no había sido total.

En los ensayos 3.º y 4.º, si bien todo el sulfocianuro es oxidado, como esta oxidación se hace en medio ácido, gran parte del nitrógeno se desprende en forma de ácido cianhídrico, como vimos en la sección anterior.

Estas son las principales causas de los resultados tan bajos obtenidos por SCHUSTER.

Nosotros obtenemos valores de amoníaco que corresponden a un 93.4 % de sulfocianuro oxidado, variando ligeramente de unas determinaciones a otras.

También hemos comprobado que todo el nitrógeno restante se encuentra en forma de nitritos y nitratos, pues determinaciones de éstas, previa reducción a amoníaco con aleación DEVARDA (57), han correspondido al 6-7 % restante. Es decir, la masa de amoníaco, nitritos y nitratos corresponde cuantitativamente al sulfocianuro oxidado. Lo que podría ser la base de un nuevo método de determinación de sulfocianuros.

PARTE EXPERIMENTAL

El problema de la determinación cuantitativa de los productos de reacción presenta características distintas cuando la reacción se produce en medio básico. Aquí no hay formación de ácido cianhídrico, lo que

(57) W. S. ALLEN, *Eighth International Congress of Applied Chemistry*. (Rf). «Scotts Standard Methods of Chemical Analysis». I, 640. D. Van Nostrand Company. Inc. N. Y. First. Edic. 1956).



simplifica bastante la técnica operatoria. El dióxido de carbono queda fijado, como carbonato, en el matraz de reacción, juntamente con pequeñas cantidades de nitritos y nitratos. El resto del nitrógeno se desprende en forma de amoníaco.

Existe un intervalo de pH (zona comprendida entre $\text{pH} = 4$ y $\text{pH} = 9$) en el que pequeñísimos aumentos en la concentración de iones OH^- o H_3O^+ hace variar bruscamente el valor del mismo. Por el contrario, por encima de $\text{pH} = 12$ y por debajo de $\text{pH} = 3$, la solución tiene un gran poder amortiguador.

A una solución acuosa de sulfocianuro potásico (25 mls. SCNK, 0,1N) y molibdato sódico (1 ml., al 5 %) se le determinó el pH, inicialmente y después de sucesivas adiciones de solución 0,1N de hidróxido sódico, y se obtuvieron los resultados contenidos en el siguiente cuadro:

pH	6	10,9	11,2	11,5	12	12,10	12,22—
mls NaOH añadidos	0	1	2	3	10	28	36

y representado en la gráfica de la fig. 6.

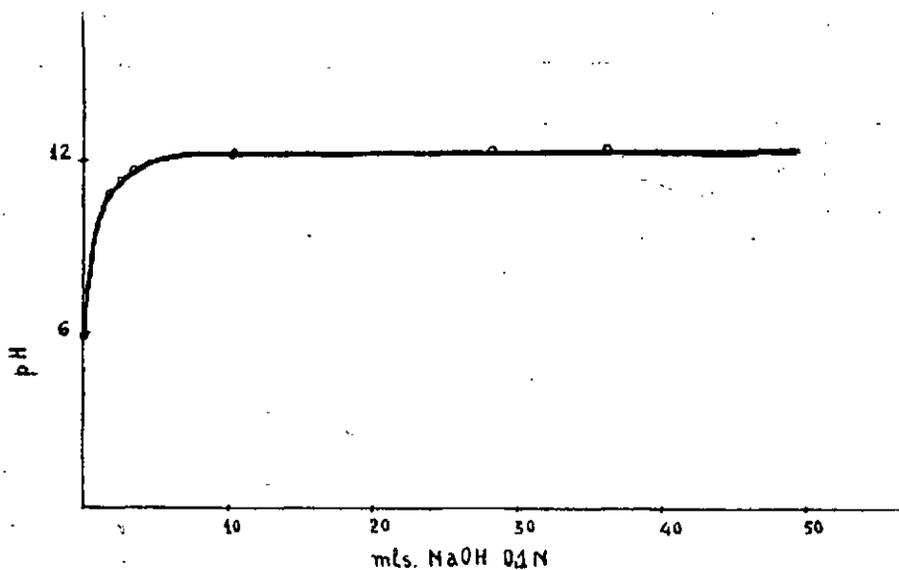


Fig. 6

Para una solución de sulfocianuro, sin el ml. de molibdato, se obtuvieron los mismos valores de pH señalados en el cuadro. Lo que demuestra que esta pequeña cantidad no tiene influencia sobre el pH de la solución.

Además, se ha de tener en cuenta un factor muy importante. En el proceso de oxidación, así como en el de hidrólisis, se producen sustancias de carácter ácido que atenúan la basicidad del medio, pudiendo llegar a un valor de pH menor que 7. Lo que puede provocar que un fenómeno de oxidación de sulfocianuros con peróxido de hidrógeno se inicie en un medio básico y antes de terminar se alcancen valores de pH menores que 7. Todo esto se pone de manifiesto en las siguientes experiencias:

En dos vasos, se pusieron 25 mls. de sulfocianuro potásico, 0,1N, un ml. de catalizador y se diluyó con agua a 50 mls., aproximadamente. En los dos vasos se ajustó el pH a 12, con hidróxido sódico 0,1N. Para alcanzar este valor de pH fueron necesarios, aproximadamente, 10 mls. de sosa decimonormal. Alcanzado este valor, se añadieron a uno de los vasos 15 mls. más de hidróxido sódico, sin que variara, prácticamente, la basicidad.

A continuación se oxidaron las dos soluciones con 20 mls. de perhidrol neutro (*) cada una. Después de verificada la oxidación, se calentó a ebullición para intentar expulsar el amoníaco formado y se volvió a medir el pH de las soluciones, obteniendo los valores que se dan a continuación:

	mls. NaOH añadidos	pH inicial	pH después de oxidar
Ensayo I	10	12	6,20
Ensayo II	25	12	9,54

En el ensayo I, después de ebullición fuerte y visto que el vapor desprendido no azuleaba el papel rojo de tornasol, humedecido, se dejó enfriar y se determinó el pH, comprobando la persistencia de ión amonio en la solución, con el reactivo de Nessler.

Por el contrario, en el ensayo II, cuando los vapores no contuvieron amoníaco, tampoco existía en la solución, como lo puso de manifiesto el ensayo con el reactivo de Nessler.

Es evidente, que ese valor de pH, 6,2, del ensayo I, todavía hubiera sido menor de haber podido expulsar la totalidad del amoníaco.

Como vemos, no se puede hablar con rigor de oxidación en medio básico cuando el pH de la solución es 11,5, por ejemplo, pues inmediatamente que ésta comience, el SO_4H_2 formado hará disminuir la concentración de iones OH^- , de tal forma que la oxidación proseguirá y podría

(*) Ya dijimos anteriormente, que el peróxido de hidrógeno empleado lleva cantidades apreciables de ácido sulfúrico, como estabilizante. Con el fin de que este ácido no influyera en el valor del pH, después de la oxidación, el peróxido de hidrógeno se neutralizó con hidróxido sódico decimonormal.

acabar en un medio ácido, si la solución no tiene capacidad amortiguadora; y nos encontramos, al menos parcialmente, con el caso ya estudiado en la Sección V.

Siempre que tratemos de hacer una oxidación de sulfocianuros en medio básico, se ha de pensar no sólo en el valor del pH inicial, sino en la cantidad de sosa presente, es decir, si dicha cantidad es suficiente para neutralizar el ácido sulfúrico y dióxido de carbono formados y por tanto, proporcionar un valor de $\text{pH} > 7$ hasta terminada la reacción.

B) Determinaciones previas: CO_2 y NH_3

Para tener una idea, aproximada, del aspecto cuantitativo del proceso, se hicieron algunas determinaciones previas de dióxido de carbono y amoníaco sobre una misma muestra, haciendo uso del aparato de la fig 7. Nos indicaba el final de la reacción, la desaparición del color naranja del permolibdato formado al añadir el peróxido de hidrógeno, y la reacción negativa con el cloruro férrico, hecha según se describe anteriormente, para investigación de sulfocianuros en medio básico.

- (a) Hidróxido Sódico ÷ Sol. conc.
 (b) Hidróxido Bórico ÷ Sol. sat.
 (1) (2) Acido Sulfúrico 0,5 N

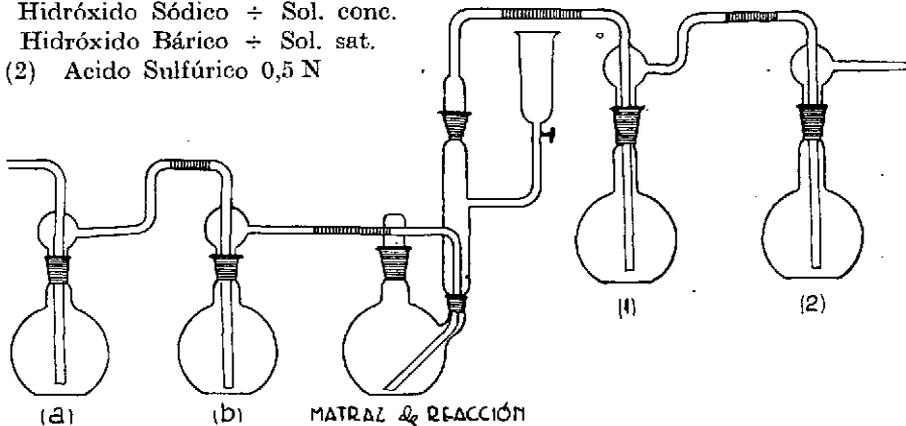


Fig. 7

El amoníaco desprendido en el matraz de reacción se recogió sobre ácido sulfúrico valorado y se determinó el exceso de éste por valoración con hidróxido sódico y rojo de metilo, como indicador.

El dióxido de carbono se determinó en el matraz de reacción como carbonato.

ENSAYO I

En el matraz de reacción se pusieron:

25 mls. SCNK 0,1N ($f = 0,9939$)
 1 mls. MoO_4Na_2 5 %
 50 mls. NaOH 0,1N
 15 mls. H_2O_2 , 30 %.

se calentó suavemente hasta ebullición, para expulsar todo el amoníaco.

Dióxido de carbono.—Se vuelve a usar el método de Cl. WINKLER (35), ya utilizado anteriormente.

Todo el hidróxido sódico puesto se ha neutralizado. Lo que era de esperar, según lo dicho en la página anterior, suponiendo que todo el carbono haya pasado a formar dióxido de carbono.

Amoníaco.—El amoníaco formado en el matraz de reacción se recogió sobre 75 mls. de ácido sulfúrico 0,1N ($f = 1,0717$). Esta cantidad se llevó a un volumen de 250 mls. con agua destilada. Se tomaron 25 mls. de la solución y se valoró con hidróxido sódico, 0,1N ($f = 0,8119$), gastándose 7,00 mls.

mls. de sulfúrico 0,1N puestos	75 × 1,0717 = 80,27
mls. de sosa 0,1N gastados en neutralizar el exceso de sulfúrico	70 × 0,8118 = 56,83
mls. de amoníaco	30,27 × 56,83 = 23,44

Nitritos.—El líquido del matraz de reacción dió coloración rosa con el reactivo de Griess, lo que nos indica la formación de nitritos en la oxidación del sulfocianuro.

ENSAYO II

Se hace todo igual que en el ensayo I, excepto que se ponen 100 mls. de hidróxido sódico, en lugar de 50 mls., con el fin de poder determinar el dióxido de carbono.

Dióxido de carbono.—La solución contenida en el matraz de absorción donde se recogió el dióxido de carbono, se llevó, con agua destilada, a un volumen de 250 mls. en matraz aforado. Se tomaron partes alícuotas y se procedió a determinar los carbonatos según la técnica descrita anteriormente.

Parte alícuota	25 mls
Acido clorhídrico 0,1N gastado en neutralizar la sosa y el carbonato	5,4 »
Acido clorhídrico 0,1N gastado en neutralizar la sosa	0,56 »
mls. de clorhídrico 0,1N equivalente al carbonato. $5,4 - 0,56 =$	4,84 »
mls. de CO ₂ 0,1M obtenidos $48,4/2 \times 1,0392 =$	24,76 »
mls. de CO ₂ corregido	24,51 »

Amoníaco.—Con la misma técnica del ensayo anterior:

Gasto de NaOH	7,13 mls.
Amoníaco 0,1N hallado.	23,57 »

ENSAYO III

Se realizó de forma análoga al anterior, sólo que sin catalizador:

<i>Dióxido de carbono 0,1M</i>	24,41 mls.
<i>Amoníaco 0,1N</i>	23,57 »
<i>Nitrito:</i> Reacción positiva.	

Después de estas operaciones previas, ya se tiene una idea aproximada de lo que ocurre en la reacción, y, por tanto, podemos establecer nuestro plan de trabajo. Parece ser que la transformación del carbono en dióxido va a ser cuantitativa. En cambio, la transformación del nitrógeno del SCN⁻ en amoníaco no pasa a serlo, pues se obtienen valores bajos del mismo y, además, la reacción de nitritos es positiva.

Así, pues, vamos a hacer, por una parte, determinaciones precisas del dióxido de carbono, para ver si la transformación es cuantitativa. Por otro lado, trataremos de comprobar si la suma de amoníaco, más nitritos y más nitratos corresponde al sulfocianuro oxidado.

C) Dióxido de carbono

En cada muestra oxidada se determina, únicamente, el carbónico, prescindiendo del amoníaco. De esta forma la operación se simplifica mucho.

En un matraz Erlenmeyer de 250 mls. de capacidad, de boca esmerilada, se ponen:

25 mls. de SCNK 0,1N ($f = 0,9536$)
 1 ml. MoO₄Na₂ 5 %
 15 mls. NaOH 0,1N, sin carbonatos.

y se añaden 20 mls. de perhidrol. Una vez desaparecido el color naranja de permolibdato y confirmada con sal férrica la destrucción del sulfocianuro, se calienta a ebullición hasta que los vapores que se desprenden no dan coloración a una varilla de vidrio, impregnada con reactivo Nessler. Inmediatamente, se conecta al matraz un tubo en U, lleno de cal sodada, para que, al enfriarse el contenido del matraz, la atmósfera que entre, pase a través de dicho tubo y quede eliminado el carbónico del aire.

Una vez a la temperatura ambiente, se afora a 250 mls., con agua exenta de carbónico, y se toman partes alícuotas para determinar carbonatos.

Simultáneamente, se hace un ensayo en blanco, sin sulfocianuro, en las mismas condiciones operatorias. Al añadir solución saturada de cloruro bórico a la muestra en blanco, no apareció ni siquiera opalescencia. Es decir, no se fijó nada del carbónico atmosférico.

En todos los ensayos se utilizó el método de R. B. BARDER (58) para determinación de un carbonato junto a un hidróxido alcalino. El clorhídrico gastado, cuando vira la fenolftaleína, corresponde al hidróxido y la mitad del carbonato. Se añade azul de bromofenol y se sigue valorando hasta color amarillento. El consumo de ácido nos dá la otra mitad del carbonato. Se utilizó ácido clorhídrico 0,1N ($f = 0,9369$).

ENSAYO I

Parte alícuota	10	mls.
Gasto de ClH 0,1N al virar la fenolftaleína	0,86	»
Gasto de ClH 0,1N al virar el azul de bromofenol.	1,87	»
Cantidad de ClH 0,1N equivalente al carbonato formado	$(1,87 - 0,86) \times 2 =$	2,02 »
m's. de CO ₂ 0,1M recogidos en el hidróxido sódico	$(50,5/2 \times 0,9369 =$	23,65 »
Porcentaje de error respecto al sulfocianuro puesto	0,76	%

ENSAYO II

En este ensayo, lo mismo que en los dos siguientes, se ponen 100 mls. de hidróxido sódico decimonormal.

Paste alícuota	10	mls.
Gasto de ClH 0,1N al virar la fenolftaleína	1,20	»
Gasto de ClH 0,1N al virar el azul de bromofenol.	2,22	»
Cantidad de ClH 0,1N equivalente al carbonato formado	$(2,22 - 1,20) \times 2 =$	2,04 »
mls. de CO ₂ 0,1M formados	$(51/2) \times 0,9369 =$	23,89 »
Porcentaje de error respecto al sulfocianuro puesto	0,2	%

(58) F. P. TREADWELL, *Tratado de Química Analítica*, II, 492. (Sexta edic. española. M. Marín. Barcelona, 1945).



ENSAYO III

Parte alícuota	10	mls.
Gasto de ClN 0,1N al virar la fenolftaleína	1,59	»
Gasto de ClH 0,1N al virar el azul de bromofenol.	2,60	»
Cantidad de ClH 0,1N equivalente al carbonato formado	$(2,60 - 1,59) \times 2 =$	2,02 »
mls. de CO ₂ 0,1M formados	$(50,5/2) \times 0,9369 =$	23,65 »
Porcentaje de error respecto la sulfocianuro puesto	0,76	%

ENSAYO IV

En este ensayo se utilizó el método de Cl. WINKLER (36).

Parte alícuota	10	mls.
Acido clorhídrico 0,1N gastado en neutralizar la sosa y el carbonato	2,17	»
Acido clorhídrico 0,1N gastado en neutralizar la sosa	0,12	»
mls. de clorhídrico 0,1N equivalente al carbonato formado	$(2,17 - 0,12) =$	2,05 »
mls. de CO ₂ 0,1M obtenidos.	$(51,25/2) \times 0,9369 =$	24,00 »
mls. de CO ₂ corregidos	$(24 - 0,25) =$	23,75 »
Porcentaje de error respecto al sulfocianuro puesto	0,4	%

Como vemos, prácticamente, todo el carbono del sulfocianuro se convierte en dióxido. Por cada equivalente de sulfocianuro se forma un equivalente de dióxido de carbono.

D) Estudio del trabajo: «Acción del perhidrol sobre sulfocianuros»
(Fritz Schuster)

Antes de proceder a las determinaciones de amoníaco y ácidos nitrogenados, se ha creído conveniente aclarar algunos aspectos del trabajo antes mencionado.

F. SCHUSTER oxida 100 mls. SCNK de 11,34 grs./l., con 5 mls. de perhidrol, a distintas concentraciones de ión OH⁻. Después determina amoníaco y obtiene resultados muy bajos.

Nosotros nos limitamos a repetir las experiencias de F. SCHUSTER en las mismas condiciones. Después, en los líquidos de reacción, investigamos cualitativamente los iones SCN⁻ y NH₄⁺.

EXPERIENCIAS

I.—30 mls. NaOH 30%	}	+ 11,17 mls. SCNK 0,1N (f = 0,9536) y 5 mls. «Perhidrol»
II.—50 mls. NaOH 0,5N		
III.—Sin NaOH		
IV.—10 mls. SO ₄ H ₂		

RESULTADOS

<i>Experiencias</i>	<i>Sulfocianuro</i>	<i>Amoníaco</i>
I	Fuertem. positivo	Negativo
II	Positivo	Negativo
I	Negativo	Fuertem. positivo
IV	Negativo	Positivo

Las conclusiones que de estos ensayos se pueden deducir ya han sido expuestas anteriormente y las podemos resumir así.

En medios fuertemente básicos (ensayos I y II), la cantidad de oxidante empleada por SCHUSTER (5 mls. de «perhidrol») es insuficiente para oxidar todo el sulfocianuro puesto.

En medios neutro y ácido, aunque dicha cantidad es suficiente, gran parte del nitrógeno se desprende en forma de ácido cianhídrico, y por eso obtiene resultados bajos de amoníaco.

Esto lo habremos de tener en cuenta, cuando en el apartado siguiente, intentemos ver si, en medio básico, la suma de amoníaco, nitritos y nitratos obtenidos corresponde al sulfocianuro de partida y si esto se cumple, estudiar en qué medida influye la concentración de iones OH^- . Así, pues, cuando operemos en medios fuertemente básicos, tendremos que forzar la cantidad de oxidante, para que todo el sulfocianuro puesto pueda ser oxidado.

E) Estudio de la suma amoníaco + nitritos + nitratos

Las determinaciones de amoníaco se hicieron fotocolorimétricamente, con el método Nessler. Los nitritos y nitratos se redujeron, con aleación DEVARDA (53), a amoníaco, que se determinó de la misma forma.

Para ver si la reducción era cuantitativa, se hicieron unos ensayos previos. Se prepararon dos soluciones, una de nitrato sódico y otra de nitrito, exactamente 0,1N.

2 mls. de nitrito y 3 mls. de nitrato se pusieron en el matraz de reacción. Se añadieron 15 mls. de NaOH 30 % y 2 grs. de aleación Devarda. Conforme se calentaba suavemente, se arrastraba el amoníaco, con corriente de aire, exento de carbónico. Dicho amoníaco se recogió sobre ácido sulfúrico, enfriado exteriormente con hielo. El contenido del matraz de absorción se llevó, con agua destilada, a un volumen de 250 mls. En una parte alícuota se determinó el amoníaco fotocolorimétricamente, con la técnica del método Nessler, dado por M. J. TARAS.

Parte alicuota	T %	Densidades ópticas	mgr. N	mls. NH ₃ 0,1N
5 mls.	47	32,79	0,14	5

Como cuando se fuera a determinar nitritos y nitratos después de oxidar el sulfocianuro, iba a haber presente molibdato sódico, se repitió el ensayo anterior en presencia de 1 ml. de molibdato al 5 %. Se obtuvo el mismo resultado.

Para los análisis se utilizó el aparato representado en la fig. 7.

Todos los ensayos se han hecho con doble fin. Ver hasta qué punto es cuantitativa la reducción de nitritos y nitratos, a amoníaco, y estudiar la influencia de la basicidad del medio.

Serie: (A).—Con 30 mls. de NaOH 30 %, 25 mls. de SCN 0,1N ($f = 0,9536$) y 1 ml. de molibdato sódico al 5 %, como catalizador.

I.—Se añaden 5 mls. de perhidrol y se observa que no aparece el color anaranjado del permolibdato, que otras veces se nos había formado (*). Después de hervir media hora, se destapa el matraz de reacción y un ensayo a la gota del sulfocianuro da reacción fuertemente positiva.

II.—Se añaden 20 mls. de perhidrol. Una vez descompuesto todo el oxidante y expulsado todo el amoníaco procedente de la oxidación del SCN⁻, el contenido del matraz n.º 1 se aforó a 250 mls., con agua destilada (pues la solución del matraz n.º 2 dió reacción negativa con el reactivo Nessler).

Nuevamente se llenaron dichos matraces con ácido sulfúrico 0,5N y se añadieron al matraz de reacción, a través de un embudo, dos gramos de aleación Devarda. Después de terminada la reducción y expulsión de todo el amoníaco procedente de la reducción de los nitritos y nitratos, el contenido del matraz n.º 1 se volvió a aforar a 250 mls., con agua destilada. Se tomaron partes alicuotas de las soluciones aforadas y se determinó fotocolorimétricamente, la cantidad de amoníaco en cada una de ellas, con los resultados siguientes:

	Parte alicuota	T %	Densidades ópticas	mgr N	mls. NH ₃ 0,1N totales
Oxidac.	1 ml.	70	15,49	0,06	10,7
Reducec.	5 ml.	75	12,49	0,045	1,5

Dió positivo el ensayo para los iones SCN⁻, en el matraz de reacción.

III.—Se añaden 60 mls. de perhidrol. Terminada la descomposición

(*) «Un gran exceso del álcali impide toda coloración y descompone los permolibdatos».—Blev. Z. Anorg. Chem. 204, 67, 1932. (Rf/. «Traité de Chimie Minérale». P. Pascal, XI, 68).

del oxidante, dá positivo el ensayo de sulfocianuros. Se determina amoníaco y se añaden 15 mls. más de perhidrol. El ión SCN^- sigue dando positivo.

Parte alícuota	T %	Densidades ópticas	mgr. N	mls. NH_3 0,1N totales
1. ^a Oxidac. 1 ml.	67	17,39	0,0674	12,04
2. ^a Oxidac. 5 ml.	64	18,38	0,0780	2,8

IV.—Se añaden 125 mls. de perhidrol. El sulfocianuro sigue dando reacción positiva.

Parte alícuota	T %	Densidades ópticas	mgr. N	mls. NH_3 0,1N totales
Oxidac. 1 ml.	60	22,18	0,09	16,1

A la vista de los datos obtenidos, parece ser que por mucho que forcemos la cantidad de oxidante, no lograremos una oxidación completa del sulfocianuro, en un medio tan fuertemente básico. Así, pues, proseguimos nuestras experiencias en medios de menor basicidad.

Serie B.—Con 50 mls. NaOH 0,5N, 25 mls. de SCNK 0,1N ($f = 0,9536$) y 1 ml. de molibdato sódico, al 5 %, como catalizador. En todos los ensayos se añaden 20 mls. de peróxido de hidrógeno al 30 %. Los resultados obtenidos se expresan en la tabla XV.

Serie C.—Con 100 mls. de NaOH 0,1N por 25 mls. de SCNK 0,1N ($f = 0,9536$) y 1 ml. de molibdato sódico al 5 %, como catalizador. Todas las veces se oxida con 20 mls. de perhidrol. Los resultados se recogen en la tabla XVI.

Como vemos, en estas dos últimas series de ensayos la suma de amoníaco, nitritos y nitratos corresponde al sulfocianuro oxidado. Y, las mejores condiciones para realizar la oxidación en medio básico se dan cuando la relación entre las concentraciones del medio (expresada en gr./litro de NaOH) y del sulfocianuro (expresada también en gr./litro de SCNK) tiene un valor aproximado de 1,6.

TABLA XV

		mls. parte alícuota	T %	densidades ópticas	mgr. N	mls. NH ₃ 0,1 N	Suma	Error %
1. ^a	Oxidac.	1	49,5	30,54	0,1287	22,97	23,86	+0,08
	Reduc.	10	73,0	13,67	0,0500	0,89	"	
2. ^a	Oxidac.	1	49,0	30,98	0,1300	23,20	24,09	+1,00
	Reduc.	10	73,0	13,67	0,0500	0,89	"	
3. ^a	Oxidac.	1	50,0	30,10	0,1262	22,53	23,73	-0,40
	Reduc.	10	67,0	17,39	0,0675	1,20	"	
3. ^a	Oxidac.	1	49,5	30,54	0,1287	22,97	23,90	+0,24
	Reduc.	10	72,5	13,97	0,0525	0,93	"	

TABLA XVI

		mls. parte alícuota	T %	ópticas	mgr. N	mls. NH ₃ 0,1 N	Suma	Error %
1. ^a	Oxidac.	1	49,0	30,98	0,1300	23,20	23,95	+0,40
	Reduc.	10	76,0	11,92	0,0425	0,75	"	
2. ^a	Oxidac.	1	49,5	30,54	0,1287	22,97	23,90	+0,24
	Reduc.	10	72,5	13,97	0,0525	0,93	"	
3. ^a	Oxidac.	1	50,0	30,10	0,1263	22,53	23,78	-0,24
	Reduc.	10	66,0	18,05	0,0700	1,25	"	

VIII

ACCION DEL PEROXIDO DE HIDROGENO SOBRE
EL SULFOCIANURO AMONICO

En todas las experiencias hasta ahora realizadas, se ha estudiado lo que ocurre a un sulfocianuro alcalino cuando es oxidado por el peróxido de hidrógeno. Hemos visto en que productos se transforma el azufre, el carbono y el nitrógeno. Es lógico suponer que al ión SCN^- de cualquier sulfocianuro metálico le ocurrirá lo mismo cuando sea oxidado por el peróxido de hidrógeno. Pero, podemos preguntarnos: ¿Qué le pasará al nitrógeno en el caso del sulfocianuro amónico?

En medio ácido, ya hemos visto que la parte de nitrógeno del anión SCN^- que no se desprendía en forma de ácido cianhídrico, quedaba en el matraz de reacción en forma de iones amonio, iones que no son afectados por la presencia del oxidante. En el caso del sulfocianuro amónico, por tanto, el catión amonio debe de permanecer inalterado y no resultar influido por la oxidación del anión SCN^- .

En medio básico, se dan reacciones secundarias —como hemos visto— oxidándose una pequeña parte del nitrógeno amoniacal, procedente de la hidrólisis del cianato, a nitritos y nitratos. La suma de amoníaco, nitritos y nitratos hallados corresponde al sulfocianuro oxidado. Cuando se oxide el sulfocianuro amónico, el catión amonio, en medio básico, formará amoníaco y entonces, cuando se añada el oxidante, tendremos una disolución de sulfocianuro alcalino en medio básico en presencia de amoníaco.

Si la solución la calentáramos, se desprendería todo el amoníaco y nos quedaría una solución de sulfocianuro alcalino. Entonces, al añadir el oxidante, estaremos frente a un proceso igual al ya estudiado. Ahora bien, si añadimos el oxidante inmediatamente después de la sosa, nos



queda la duda de hasta qué punto el amoníaco procedente del catión amonio puede ser oxidado a nitritos y nitratos. En todo caso, la suma de éstos y el amoníaco hallado ha de corresponder también al sulfocianuro amónico oxidado. Si la cantidad de nitrógeno que obtengamos en forma de nitritos y nitratos es del mismo orden que la que obteníamos cuando oxidábamos el sulfocianuro alcalino, nos indicara que el amoníaco procedente del catión amonio no se oxida a NO_2^- y NO_3^- , y por lo tanto, podríamos pensar que los nitritos y nitratos obtenidos al oxidar el SCNK no provenían del amoníaco originado en la hidrólisis del cianato y, sí que podrían producirse por la oxidación *directa* del nitrógeno del anión SCN^- (lo que estaría de acuerdo con lo que apuntaba F. SCHUSTER y en desacuerdo con las experiencias y las conclusiones sacadas por nosotros en ese sentido anteriormente).

Si la cantidad de nitrógeno que se obtenga en forma de NO_2^- y NO_3^- es mayor, será evidencia de que, es de la oxidación del amoníaco de donde proceden los nitritos y nitratos.

Así pues, nos inclinamos a hacer algunas oxidaciones de sulfocianuro amónico en medio básico. Lo mismo que cuando trabajábamos con sulfocianuro potásico, determinaremos, por una parte, el nitrógeno, después de verificada la oxidación, y, por otra, el nitrógeno después de reducir los nitritos y nitratos con aleación Devarda. Para estas experiencias se ha utilizado la misma técnica que se describe en las páginas anteriores.

En todas las experiencias se pusieron:

25 mls. de SCN NH_4 0,1N ($f = 1,077$)
 1 ml. de MoO_4Na_2 , al 5 %
 100 mls de NaOH, 0,1N

y se añadió peróxido de hidrógeno al 30 %. 20 mls. para los ensayos 1 y 2, y 60 mls. para el tercero.

Las soluciones de los matraces en donde se recogió el amoníaco se aforaron a 500 mls., después de terminada la oxidación, y a 250 mls. después de la subsiguiente reducción.

Se tomaron partes alícuotas y se determinó el nitrógeno fotocolorimétricamente.

Como partíamos de 25 mls. de sulfocianuro amónico, de factor 1,077, habríamos de obtener 75,3 mgr. de nitrógeno suponiendo que todo él se transformase en amoníaco, nitritos y nitratos.

En la tabla XVII se recogen los resultados obtenidos.

Como se puede apreciar, a primera vista, en la tabla XVII, la suma

TABLA XVII

Ensayo	Operaciones	mls. parte alícuota	T %	Densidades ópticas	mgr. N totales	Suma	Error %
1.º	Oxidación	0,5	66,5	18,38	72,5	75,5	+0,26
	Reducción	5,0	70,0	15,49	3,0	»	
2.º	Oxidación	0,5	66,0	18,05	71,2	75,4	+0,13
	Reducción	5,0	56,5	24,80	4,2	»	
3.º	Oxidación	0,5	66,0	18,05	71,2	74,9	+0,24
	Reducción	5,0	64,5	19,04	3,7	»	



del nitrógeno del amoníaco y de los nitritos y nitratos, corresponde al nitrógeno del sulfocianuro amónico oxidado.

Pero además, si comparamos los valores de nitrógeno obtenido después de la reducción (3,0; 4,2 y 3,7 mgr., en forma de nitritos y nitratos, tabla XVII), con los correspondientes valores de los ensayos hechos con sulfocianuro potásico (tabla XVIII), podemos observar que son notoriamente mayores cuando se trata del sulfocianuro amónico que del potásico. Es decir, que estos nitritos y nitratos obtenidos en la oxidación del SCN NH_4 provienen, no sólo del nitrógeno del anión SCN^- , sino también del nitrógeno del catión NH_4^+ .

TABLA XVIII

Cantidades de nitrógeno obtenido en forma de nitritos y nitratos en los ensayos correspondientes a la oxidación del sulfocianuro potásico (Series B y C, tablas XV y XVI).

Serie	mls NH_3 0,1N procedentes de la reducción de nitritos y nitratos	Valores expresados en mgrs. de nitrógeno
B	0,89	1,24
	0,89	1,24
	1,20	1,30
	0,93	1,68
C	0,75	1,05
	0,93	1,30
	1,25	1,75

IX

OXIDACION EN MEDIO NO ACUOSO

La bibliografía anteriormente reseñada y las experiencias descritas son coincidentes y parecen permitir afirmar que la acción del peróxido de hidrógeno sobre el sulfocianuro es un doble fenómeno de oxidación-reducción y de hidrólisis. Para tratar de desdoblarse estas dos fases, hemos intentado realizar el fenómeno de oxidación en un medio no acuoso, con lo que se evitaría la segunda fase, la de hidrólisis.

Para llevar a término este estudio teníamos que encontrar un disolvente no acuoso de naturaleza orgánica para el sulfocianuro potásico, así como para el catalizador que se fuera a emplear. Además, la solución acuosa de peróxido de hidrógeno se habría de sustituir por otro peróxido disuelto también en solución no acuosa y que no diera lugar a la formación de agua en su descomposición y que fuera soluble en el disolvente utilizado.

El disolvente que encontramos más apropiado, tras de varios ensayos, para el caso fué alcohol etílico absoluto. En cuanto al oxidante, pensamos en los peróxidos de sodio y benzoilo.

Así, pues, se procedió a preparar los reactivos necesarios y realizar los ensayos de oxidación oportunos. En estos ensayos realizados, como ahora veremos, no se logró oxidar el sulfocianuro ni con el peróxido de sodio ni con el de benzoilo.

ENSAYOS CON PERÓXIDO DE SODIO

A título de experiencia previa, pusimos en un tubo de ensayo unos centímetros cúbicos de sulfocianuro alcohólico, unas gotas de wolframa-

to (solución alcohólica al 2 %) y dos gotas de cloruro férrico en alcohol. Inmediatamente apareció una coloración roja intensa característica. Después, le añadimos unas bolitas de peróxido de sodio e inmediatamente desapareció el color rojo. Esta desaparición tan rápida nos hizo pensar que la oxidación del sulfocianuro en las condiciones en que operábamos era instantánea. Para asegurarnos, añadimos un par de gotas de solución saturada, acuosa, de cloruro bórico apareciendo un precipitado blanco. Todas las apariencias parecían demostrar que se había oxidado todo el sulfocianuro.

Para ver si el precipitado formado al añadir el cloruro bórico era de sulfato o de carbonato, se procedió a tomar una parte de la solución, que se diluyó con agua en otro tubo de ensayo, para después acidificar con ácido clorhídrico. No hubo necesidad de hacer esto último, pues al añadir el agua se disolvió completamente el precipitado formado, al mismo tiempo que reaparecía la coloración roja característica del sulfocianuro férrico.

Por lo tanto, el precipitado que se formó no era ni de carbonato ni de sulfato bórico. Podría ser muy bien el mismo cloruro bórico que añadimos, pues este es insoluble en alcohol. Esto que hemos considerado y la reaparición del color rojo, nos demuestran que el sulfocianuro no es oxidado, por lo menos instantáneamente, por el peróxido de sodio.

Ahora bien. ¿Por qué desaparece la coloración roja al añadir el peróxido de sodio? Este fenómeno quizá pueda quedar explicado si se tiene en cuenta lo que dice PASCAL (59), si bien la explicación tendría que ser sometida a una investigación que no parece ser este su momento oportuno: «Para explicar el mecanismo de ciertas reacciones, se ha de admitir la existencia de peróxidos de hierro, FeO_2 y Fe_2O_5 ...».

«Se han propuesto varios métodos para la preparación del peróxido FeO_2 . Por ejemplo, PELLINI y MENEGHINI (33) lo obtienen, hidratado, tratando, bien sea una suspensión en alcohol, de hidróxido ferroso con el peróxido de hidrógeno, bien sea tratando las soluciones alcohólicas de cloruros de hierro con un gran exceso de peróxido de hidrógeno y una cantidad equivalente de hidróxido potásico».

Es decir, en nuestro caso, al quedar eliminados los iones férricos del medio por formación de ese peróxido de hierro, desaparece la coloración, pues de todos es sabido que el color rojo lo producen los iones férricos al formar el complejo $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^-$. Al diluir con agua, posiblemente, el peróxido se descomponga dando iones férricos, que produzcan la coloración con el sulfocianuro no oxidado.

Con el fin de ver si la oxidación del sulfocianuro, alcohólico, con pe-

róxido de sodio, se produce si no instantáneamente, sí después de algún tiempo, se hicieron los siguientes ensayos:

En dos tubos de ensayo, se pusieron 10 mls. de sulfocianuro potásico. En uno de ellos se añadió también 0,5 mls. de wolframato sódico (solución alcohólica al 2 %). A ambos tubos se les añadió simultáneamente, 1 gramo de peróxido sódico. Se agitaron de vez en cuando. A las cuarenta y ocho horas se hicieron ensayos cualitativos de iones sulfocianuros y de sulfatos, diluyendo con agua una parte de la solución de cada tubo de ensayos. Estos ensayos cualitativos dieron resultado positivo para el sulfocianuro y negativo para los sulfatos.

Se volvieron a repetir estas mismas experiencias de idéntica forma, sólo que en caliente. Después de unos minutos de ebullición prolongada se pudo comprobar la presencia de sulfocianuro y la ausencia de sulfatos.

A pesar de la evidencia que dan estos ensayos, de que la reacción no se produce, se volvió a intentar la oxidación del sulfocianuro en medio alcohólico, por ebullición a reflujo de este con peróxido de sodio en exceso, y que además, se iba reponiendo cada 10 minutos. Después de una hora, el ión sulfocianuro siguió dando reacción positiva con el cloruro férrico. La investigación de sulfatos dió resultado negativo.

ENSAYOS CON PERÓXIDO DE BENZOILO

Se realizaron de igual forma que con el peróxido de sodio, llegando a las mismas conclusiones. Es decir, el peróxido de benzoilo tampoco oxida a los sulfocianuros en medio alcohólico.

OXIDACIÓN EN EL SISTEMA AGUA - ALCOHOL

Una vez fracasado el intento de oxidar los sulfocianuros en medio alcohólico con los peróxidos de sodio y de benzoilo, procedimos a oxidarlos con peróxido de hidrógeno al 30 %, aunque de esta forma introdujésemos agua en el medio y se nos produjera la hidrólisis del cianato, que es, precisamente, lo que tratábamos de evitar al intentar la oxidación en medio totalmente alcohólico.

Se pudo observar que con el peróxido de hidrógeno, la oxidación del sulfocianuro era total.

Ahora bien. ¿Podría influir la relación alcohol/agua en esta reacción de oxidación? Para tratar de respondernos a esta pregunta hicimos los siguientes ensayos:

Se dispuso de 21 tubos de ensayo. En cada tubo, se pusieron 10 mls. de sulfocianuro potásico 0,1N, de la siguiente forma:

Tubo n.º 1	10 mls. de SCNK 4,1N acuoso 0 mls. de SCNK 0,1N alcohólico
Tubo n.º 2	9,5 mls. de SCNK 0,1N acuoso 0,5 mls. de SCNK 0,1N alcohólico
Tubo n.º 3	9 mls. de SCNK 0,1N acuoso 1 mls. de SCNK 0,1N alcohólico

y así hasta llegar a tubo núm. 21 que contenía: 0,0 mls. de SCNK 0,1N acuoso y 10,0 mls. de SCNK 0,1N alcohólico.

Además, a cada tubo se añadieron 4 gotas de molibdato sódico, acuoso, al 5% ; otras cuatro de ácido perclórico 0,5M y tres mls. de peróxido de hidrógeno al 30 %.

Aparte, se preparó una placa de gotas con solución nítrica de alumbre férrico en cada pocillo. Así de minuto en minuto se ensayó, a la gota, con ayuda de una varilla de vidrio, el ión sulfocianuro en la solución de cada tubo de ensayo. Se fué anotando el tiempo que tardaba en destruirse el sulfocianuro de cada tubo, y con estos datos y el porcentaje de alcohol calculado para cada ensayo (tabla XIX), se construyó una gráfica, tomando en ordenadas tiempos de destrucción total y en abscisas, porcentajes de alcohol. Como apreciamos en la gráfica, cuando la solución a oxidar contiene aproximadamente un cincuenta por ciento de alcohol etílico, el tiempo que se necesita para la oxidación completa del sulfocianuro, es máximo. Por el contrario, este tiempo es mínimo cuando no hay alcohol, o cuando se halla presente en cantidades próximas al setenta y cinco por ciento.

No se ha podido llegar a porcentajes mayores de alcohol por las causas ya mencionadas en esta sección.

TABLA XIX

	mls SCNK 0,1N acuoso	mls SCNK 0,1N alcohólico	Porcentaje de alcohol	Tiempo de oxidación
1	10,0	0,0	0,00	5
2	9,5	0,5	3,71	6
3	9,0	1,0	7,37	7
4	8,5	1,5	10,87	8
5	8,0	2,0	14,60	9
6	7,5	2,5	18,63	10
7	7,0	3,0	22,35	11
8	6,5	3,5	26,08	13
9	6,0	4,0	29,88	19
10	5,5	4,5	33,53	22
11	5,0	5,0	37,26	27
12	4,5	5,5	40,98	30
13	4,0	6,0	44,71	34
14	3,5	6,5	48,41	37
15	3,0	7,0	52,16	41
16	2,5	7,5	55,89	36
17	2,0	8,0	59,68	30
18	1,5	8,5	63,35	25
19	1,0	9,0	67,07	14
20	0,5	9,5	70,79	10
21	0,0	10,0	74,52	6

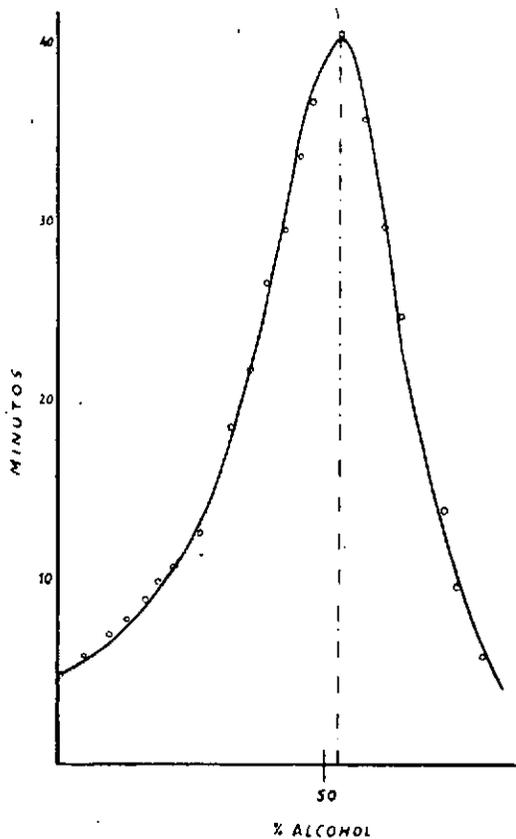


Fig. 8

X

INHIBIDORES

Quizá, tan interesante como el estudio de posibles sustancias catalizadoras de la reacción: $\text{SCN}^- + \text{H}_2\text{O}_2$, lo es la investigación de otras sustancias que ejerzan una posible acción inhibitoria de este efecto catalítico.

W. C. E. HIGGINSON (60), hace referencia a un trabajo de DAVIS (61), en el que «usando pequeñas cantidades de EDTA separa los iones metálicos pesados y demuestra que la reacción entre la hidracina y el peróxido de hidrógeno, en solución acuosa, a 25° C, es catalizada por vestigios de iones metálicos, incluso si los reactivos que se usan son «puros» y que no existe la evidencia de una reacción directa»...

Por ser la reacción que estudiamos análoga a la que acabamos de señalar, nos inclinamos a hacer unos ensayos empleando EDTA y otros agentes complejantes como el ácido fosfórico y fosfatos alcalinos.

Empleamos la misma técnica que cuando estudiamos la acción de posibles catalizadores (Sección II).

MEDIO ACIDO

		<i>Dstrucción</i>
Tubo n.º 1	5 mls. SCNK 0,1N 1 ml. ClO_4H 0,5M	2,45 horas

(60) S. C. B. HIGGINSON, *J. Chem. Soc.*, 1.380 (1953).

(61) P. DAVIS, *Thesis. Manchester Univ.* 1951. (Rf). W. C. E. Higginson, *J. Chem. Soc.* 1.380, 1953).

		<i>Destrucción</i>
	n.º 1	
Tubo n.º 2	+ 0,5 mls. MoO_4Na_2	1 minuto
	n.º 1	
Tubo n.º 3	+ 0,5 mls. MoO_4Na_2 + 5 mls. EDTA	12 minutos
	n.º 1	
Tubo n.º 4	+ 5 mls. EDTA	5 horas

MEDIO BASICO

Tubo n.º 1	5 mls. SCN 0,1N 1 ml. NaOH 8N	8 minutos
	n.º 1	
Tubo n.º 2	+ 0,5 mls. MoO_4Na_2	2,5 minutos
	n.º 1	
Tubo n.º 3	+ 0,5 mls. MoO_4Na_2 + 5 mls. EDTA	15 minutos
	n.º 1	
Tubo n.º 4	+ 5 mls. EDTA	2,30 horas

En todos los tubos se llevó el volumen a 15 mls. con agua destilada, y a cada uno de ellos se le añadió 1 ml. de H_2O_2 al 30 %.

Con el ácido fosfórico y el PO_4HNa_2 obtuvimos los siguientes resultados:

Tubo n.º 1	5 mls. SCNK 0,1N 0,5 mls. MoO_4Na_2 5 % 12 gotas PO_4H_3 70 %	3 minutos
	n.º 1	
Tubo n.º 2	+ 5 mls. PO_4HNa_2	10 minutos
	n.º 1	
Tubo n.º 3	5 mls. SCNK 0,1N 12 gotas PO_4H_3	1 hora
	n.º 1	
Tubo n.º 4	5 mls. SCNK 12 gotas PO_4H_3 5 mls. NaOH 0,5 mls. MoO_4Na_2	5 minutos

También aquí se llevó el volumen a 15 mls. con agua destilada y a cada uno de ellos se añadió 1 ml. de perhidrol.

Como podemos observar, tanto la sal disódica del ácido etilendiamino-tetracético como los fosfatos alcalinos, ejercen una ligera acción inhibidora sobre el efecto catalítico del molibdato sódico. Sin embargo, de momento, no se ha abordado el estudio sistemático de estos inhibidores dejándolo para otras circunstancias, y una vez conseguido un mejor conocimiento de la acción de los distintos catalizadores.

XI

CONCLUSIONES

1.º Se ha estudiado el efecto catalítico de compuestos tipo molibdato sobre la reacción entre sulfocianuros y peróxido de hidrógeno. La velocidad de esta reacción aumenta, extraordinariamente, cuando se realiza en presencia de pequeñas cantidades de molibdato o wolframato. Y se ha conseguido que la oxidación del sulfocianuro se produzca, en cualquier medio, en pocos segundos, con la transformación cuantitativa del azufre en sulfatos.

2.º) Como consecuencia de la investigación de ese fenómeno catalítico, se da un método para determinar los sulfocianuros como sulfato bórico, a cualquier valor de pH, método que permite realizar la fase de oxidación en frío y en un tiempo mínimo, mejorando ostensiblemente, de esta forma los métodos existentes, que por otra parte sólo mencionan el medio básico. También se reseñan las condiciones generales del método, y las particulares cuando se haya de utilizar a valores muy bajos de pH, o cuando junto al sulfocianuro haya también iones sulfato.

3.º) En la reacción mencionada se desprende gran cantidad de calor, tanto más cuanto más concentradas sean las soluciones utilizadas. La elevación de temperatura es mayor en presencia de molibdato o wolframato, pudiendo llegar incluso a la temperatura de ebullición.

4.º) Las sustancias producidas en la reacción, así como sus concentraciones son función del pH que tenga el medio en que se opere.

Cuando la reacción se realiza en medio fuertemente básico, se observa la formación de ácido sulfúrico, amoníaco, dióxido de carbono y pequeñas cantidades de nitritos y nitratos, tal como establece SCHULEK en

su trabajo. En medio ácido, por el contrario, aparte del ácido sulfúrico, se forman ácido cianhídrico, dióxido de carbono y sales amónicas.

En determinadas condiciones, que se dan en el trabajo, es posible lograr que solamente se formen los ácidos sulfúrico y cianhídrico; lo que demuestra que, en esas condiciones, no se produce la etapa de oxidación a cianato y posterior hidrólisis.

5.º) En medio ácido, la relación CNH/CO_2 ó, lo que es lo mismo, CNH/NH_3 (ya que las cantidades de amoníaco y dióxido de carbono producidas en la reacción son iguales) depende del valor del pH de la solución, y dentro de un mismo valor de pH, de las condiciones operativas, tales como temperatura, forma en que se efectúa la adición del oxidante y de que exista un exceso o defecto del mismo. Pequeñas variaciones de estas condiciones producen notorios cambios en el valor de dicha relación. Por tanto, no es posible la determinación de unos coeficientes que permitan el establecimiento de una ecuación que refleje este proceso.

6.º) En medio ácido, la suma del ácido cianhídrico y el dióxido de carbono o la sal amónica obtenidos, es siempre constante sea cual fuere el pH del medio y las condiciones de reacción.

7.º) Se concretan las mejores condiciones para realizar la reacción en medio básico (cuando fuera a utilizarse para fines analíticos), teniendo en cuenta que en el proceso de oxidación, así como en el de hidrólisis posterior, se producen sustancias de carácter ácido, y también el poder amortiguador de la solución en determinados rangos de pH.

8.º) Se apuntan dos posibles métodos analíticos para la determinación de sulfocianuros, en medio básico, aprovechando los productos de oxidación de los átomos de carbono.

9.º) Se ha estudiado la oxidación del sulfocianuro amónico, en condiciones semejantes a las del sulfocianuro potásico, observándose que el proceso que sufre el ión sulfocianuro es idéntico en ambos casos. Sin embargo, en la sal amónica se puede oxidar también el catión amonio, transformándose, parcialmente, en nitritos y nitratos.

10.º) Se ha iniciado el estudio de posibles sustancias que puedan inhibir el efecto catalítico de compuestos tipo molibdato; observándose por ejemplo, una cierta acción inhibitoria por parte del EDTA.

11.º) En medio totalmente alcohólico, no se ha podido lograr la oxidación del sulfocianuro potásico con oxidantes tales como el peróxido de sodio y el de benzoilo.

12.º) Se ha estudiado el efecto que sobre la velocidad de reacción, entre sulfocianuros y peróxido de hidrógeno, tiene la presencia de canti-

dades variables de alcohol etílico. Cuando el alcohol se halla presente en cantidades próximas al setenta y cinco por ciento, la velocidad de reacción no es afectada, prácticamente. En cambio, cuando la cantidad de alcohol es, aproximadamente, del cincuenta por ciento, el tiempo que se necesita para la oxidación completa del sulfocianuro es máximo.

XII

DISOLUCIONES UTILIZADAS

SULFOCIANURO POTÁSICO 0,1N.—SOLUCIÓN VALORADA

50 grs. del producto R. A. se disolvieron en agua hasta un volumen de 5.000 mls. Para su valoración se siguió el método gravimétrico dado por TREADWELL (62). Se añade ligero exceso de solución de nitrato de plata, en frío, a la disolución diluída de sulfocianuro alcalino, acidulada previamente con ácido nítrico se agita enérgicamente, se filtra por un crisol de GOOCH, se lava con agua y luego con alcohol, se deseca en 130° a 150° y se pesa.

En las determinaciones hechas sobre dos muestras se obtuvieron resultados convincentes, representados en la tabla XX.

SULFOCIANURO AMÓNICO 0,1N.—SOLUCIÓN VALORADA

Se disolvieron en agua 8 gramos del producto R.A. y se completó el volumen hasta un litro. Esta solución así preparada, se valoró por el mismo procedimiento que la de sulfocianuro potásico, obteniendo el siguiente resultado:

Operaciones	mls. SCNK 0,1N puestos	grs. SCNAg precipitado	Valor medio	factor
1	10	0,1786	0,1788	1,0777
1'	10	0,1789		

(62) F. P. TREADWELL, *Tratado de Química Analítica*, II, 297. Sexta edic. española. M. Marín, Barcelona, 1945.

NITRATO DE PLATA 0,1N.—SOLUCIÓN VALORADA

Se disolvieron 34 grs. del producto R.A. en agua y se llevó el volumen a 2.000 mls. Se le determinó el factor contra sulfocianuro potásico valorado y alumbre férrico como indicador (método WOLHARD (63) ya que después habríamos de utilizar esta misma técnica en la determinación cuantitativa del ácido cianhídrico.

HIDRÓXIDO SÓDICO 0,1N.—SOLUCIÓN VALORADA

Se preparó una solución del hidróxido sódico libre de carbonatos, aprovechando que el carbonato sódico es insoluble en una solución concentrada de álcali.

Se pesaron 25 grs. de hidróxido sódico Q.P. disolviéndolo en la mínima cantidad de agua, en un matraz Erlenmeyer Pyrex. Después de unos minutos se decantó la solución sobrenadante y se llevó el volumen a 5 litros con agua destilada, exenta de dióxido de carbono. Se conectó una bureta a la botella que contenía la solución, mediante el dispositivo dado por TREADWELL (64) y se valoró la solución empleando ftalato ácido de potasio tipo primario, como sustancia patrón.

Para dos muestras valoradas se obtuvieron resultados prácticamente iguales (tabla XXI).

TABLA XX

Valores del factor de algunas de las soluciones de sulfocianuros preparadas

Operaciones	mls. de SCNK 0,1N puestos	grs. SCN Ag precipitado	Valor medio	Factor
1	5	0,0869		
1'	5	0,0873	0,0871	1,0493
2	10	0,1629		
2'	10	0,1631	0,1630	0,9821
3	10	0,1583		
3'	10	0,1584	0,15835	0,953b

TABLA XXI

Operaciones	gr. ftalato pot. dasec.	mls. NaOH 0,1N gastado	Factor	Valor medio
1	0,2652	13,6	0,9540	
1'	0,4335	22,2	0,9562	0,9551
2	0,3519	21,20	0,8127	
2'	0,3462	20,90	0,8111	0,8119

(63) KOLTHOFF y SANDELL, *Química Analítica cuantitativa*, 567. (Trad. de la 2.^a edic. inglesa. Edit. Nigar, Estados Unidos, 932, Buenos Aires, 1943).

(64) F. P. TREADWELL, *Tratado de Química Analítica*, II, 484. Sexta edic. española. M. Marín, Barcelona, 1945.

ACIDO CLORHÍDRICO 0,1N.—SOLUCIÓN VALORADA

Se utilizó ácido clorhídrico de $d = 1,175$. 10 mls. del mismo se diluyeron con agua destilada a 1.000 mls. Se determinó el factor de la solución por valoración con hidróxido sódico de normalidad conocida, utilizando fenolftaleína como indicador.

ACIDO SULFÚRICO 0,1N.—SOLUCIÓN VALORADA

2,7 mls. de ácido sulfúrico de $d = 1,84$ se diluyeron con agua a un litro. A la solución se le calculó el factor por valoración contra hidróxido sódico valorado, empleando como indicador rojo de metilo.

SULFATO DE COBRE	5 %
SULFATO FERROSO	5 %
ACIDO CRÓMICO	5 %
MOLIBDATO SÓDICO	5 %
CLORURO BÁRICO	5 %
SULFATO MANGANOSO	5 %
ACETATO DE URANILO	5 %
CLORURO ESTANNOZO	5 %
WOLFRAMATO SÓDICO	5 %
VANADATO SÓDICO	5 %
OXALATO DE CERIO	5 %

Todas estas soluciones se prepararon disolviendo 5 grs. de cada compuesto en 100 mls. de agua destilada.

A la sal de cerio se le añadieron unas gotas de ácido sulfúrico reactivo, pues es muy poco soluble en agua.

SULFATO DE TITANIO 5 %

La sal sólida se preparó a partir de dióxido de titanio por fusión con bisulfato potásico, según recomienda H. P. WALTON (65). Después, 5 grs. se disolvieron en 100 mls. de agua destilada.

EDTA 1 M

Se disolvieron 37,21 grs. de la sal disódica del ácido etilendiaminotetracético en 100 mls. de agua destilada.

ACIDO SULFÚRICO 0,5 M

Se partió de ácido sulfúrico reactivo $d = 1,84$. 27 mls. del mismo se diluyeron con agua destilada a un volumen de un litro.

(65) H. F. WALTON, *Inorganic Preparations*, 128. Prentice-Hall, Inc. New York (1948).

PERÓXIDO DE HIDRÓGENO 0,6N

23,4 mls. de peróxido de hidrógeno al 30 % se llevaron a un volumen hasta un litro, en matraz aforado.

CLORURO FÉRRICO 13 gr./l.

Se disolvieron en agua destilada, 6,5 grs. de cloruro férrico Q.P. y se llevó el volumen a 500 mls.

ACIDO PERCLÓRICO 0,5 M

Se diluyeron 55,5 mls. de ácido perclórico p.e. = 1,54, con agua destilada hasta un litro, en matraz aforado.

HIDRÓXIDO SÓDICO 2 N

80 grs. de hidróxido sódico en escamas Q.P. se disolvieron con agua destilada en un matraz aforado de 1.000 mls.

CLORURO BÁRICO

61 grs. de la sal cristalizada se disolvieron en agua destilada hasta completar el volumen de un litro en matraz aforado.

ACIDO CLORHÍDRICO 1 : 1

Se partió de ácido clorhídrico reactivo de p.e. = 1,18, que se diluyó convenientemente.

ACIDO NÍTRICO 1 : 1

Se preparó por dilución con agua destilada de ácido nítrico reactivo de p.e. = 1,38.

ACIDO ACÉTICO 20 %

Se partió de ácido acético Q.P. del 80-100 %.

HIDRÓXIDO BÁRICO.—SOLUCIÓN SATURADA

La solución se preparó en caliente y rápidamente se filtró.

ANARANJADO DE METILO.—SOLUCIÓN AL 0,2 POR 100 MLS.

Se disolvieron 0,2 grs. de anaranjado de metilo sódico en 100 mls. de agua destilada caliente.

FENOLFTALEÍNA.—SOLUCIÓN ALCOHÓLICA DE 1 %

1 gr. de fenolftaleína pura se disolvió en 100 mls. de alcohol del 96 por 100.

ROJO DE METILO.—DISOLUCIÓN ACUOSA AL 0,02 POR 100

Se disolvieron 0,02 grs. del indicador en 100 mls. de agua caliente, se dejó enfriar y se filtró.

AZUL DE BROMOFENOL

Se preparó por disolución de 0,5 grs. de indicador en 100 mls. de agua destilada.

ALUMBRE FÉRRICO.—SOLUCIÓN SATURADA

Se preparó en frío, y después se añadió ácido nítrico 1 : 1 hasta que desapareció la coloración parda.

REACTIVO GRIESS

Se preparó por una parte una solución de ácido sulfanílico al 1 % en ácido acético al 30 %. Y por otra una solución de α -naftil amina al 0,3%, también en ácido acético al 30 %.

REACTIVO NESSLER

Se preparó exclusivamente para determinar amoníaco fotocolorimétricamente, según recomienda J. J. TARAS (40), 25 grs. de ioduro mercúrico y 17 grs. de ioduro potásico se disolvieron en 25 mls. de agua destilada exenta de amoníaco. A esta solución se le añadió lentamente agitando, 170 mls. de disolución de hidróxido sódico al 30 % y se llevó el volumen total a 250 mls. en matraz aforado. No hubo necesidad de filtrar.

SULFOCIANURO POTÁSICO.—SOLUCIÓN ALCOHÓLICA 0,1N

Se disolvieron 9,8 gramos de sulfocianuro potásico, desecado hasta pesada constante, a 100-105° C, en alcohol absoluto y se completó el volumen a 1.000 mls. en matraz aforado.

CLORURO FÉRRICO.—SOLUCIÓN ALCOHÓLICA

Como nos interesaba que la solución alcohólica estuviese exenta de agua, y el cloruro férrico de que disponíamos era hidratado, se procedió a obtenerlo anhidro, para inmediatamente después disolverlo en alcohol absoluto.

Hacia la mitad del cuello de una retorta, con orificio para salida de gases, se colocaron 5 gramos de hierro en polvo y se hizo pasar una corriente de cloro, al mismo tiempo que se calentaba suavemente. El cloruro férrico formado condensó en forma de pequeñas laminillas tornasoladas, en el vientre de la retorta. Se cortó la corriente de cloro y se hizo pasar otra de dióxido de carbono para eliminar completamente al primero. Una vez terminada la operación, se añadió alcohol absoluto, que disolvió completamente al cloruro férrico.

BIBLIOGRAFIA

S. A. Goldblith, M. A. Joslyn y J. T. R. Nickerson—AN ANTHOLOGY OF FOOD SCIENCE.—VOL. I. INTRODUCTION TO THERMAL PROCESSING OF FOODS.—Ed. The Avi Publishing Company, Inc., Westport (Connecticut), 1961. 1.128 págs.

El objetivo que se persigue con esta Antología cuyo primer volumen comentamos merece todo beneplácito y las aspiraciones de los compiladores han sido plenamente logradas en esta primera selección, previéndose el éxito que han de alcanzar los futuros volúmenes.

La justificación que los autores de esta primera recopilación hacen en el Prólogo no necesita mucho hincapié, basta insinuarla para que cualquiera de los que estamos interesados en la Tecnología de Alimentos destaquemos y aplaudamos la idea. Cualquiera de nosotros, aun los que nos desenvolvemos en Centros especializados y junto a Bibliotecas universitarias, nos hemos visto con frecuencia en la imposibilidad de tener a la mano publicaciones clásicas que eran fundamentales para determinados problemas puesto que en la época en que se produjeron la literatura tenía escasa difusión y pese al poderoso intercambio actual de documentación aun quedan poco asequibles. No pocas veces hay cierta inercia, extremada en los estudiantes, a solicitar trabajos cuya búsqueda pueda suponer enojos o molestias y casi siempre se acoge el lector a lo más cómodo que es prescindir de aquella literatura original conformándose con los comentarios que de pasada haga otro autor que quede más a nuestra mano. Sin embargo no debemos olvidar la extraordinaria capacidad formativa que tiene el conocer los peñaños por los que la Ciencia de la Alimentación ha ido elevándose hasta su situación floreciente actual; el conocer este desenvolvimiento en sus fuentes aun con sus errores de concepto y el ir analizando las sucesivas etapas de superación, lo que se logra muy objetivamente al hacer esta visión retrospectiva de antecedentes, es la mejor lección que puede recibir el que está adentrado o intenta adentrarse en la Ciencia de los Alimentos o en las aplicaciones de esta Ciencia.

Por otro lado existen detalles que hacen más viva la Selección como es el hecho de que los trabajos recopilados son reproducciones exactas de los origi-



nales en lo que respecta a los escritos en inglés y de algunas de sus traducciones los escritos en otra lengua, este es el caso de la clásica obra de APPERT (*«L'Art de conserver pendant plusieurs années toutes les substances animales et végétales»*, 1810) substituída aquí por la traducción publicada por K. G. BITTING, en 1920, en Chicago.

Creemos que sin más comentarios podríamos enjuiciar como excelente a una obra en la que la simple enumeración de los trabajos en ella contenidos incita a leerlos. Tales trabajos aparecen reunidos en cuatro grupos o capítulos de cierta homogeneidad.

En el grupo I que se refiere a varios aspectos microbiológicos se recogen 23 publicaciones, unas clásicas en el tiempo y otras en la trascendencia, por lo que su cita en cualquier trabajo es casi normal y por tanto nos son familiares sus títulos y autores. No se ha seguido ningún riguroso orden de presentación aunque muchos consecutivos estén relacionados entre sí por lo que en ocasiones parece como si el criterio selector hubiera sido la asociación de ideas o de temas. Así al trabajo primeramente recogido, de APPERT, le sigue el clásico *«Études sur le vin»* de PASTEUR, puesto que a este gran científico de todos los tiempos se debe la glosa en su auténtica dimensión de los experimentos de APPERT, y a él se debe, en general, la exaltación de la tradición y de la práctica al procurar en cada caso buscar la explicación científica de lo que se alcanza primero por simple empirismo. Es esta faceta la exaltada por DUBOS (1950), en su obra *«Louis Pasteur, Free Lance of Science»* que es la tercera selección del Volumen que comentamos. Se recogen a continuación dos trabajos clásicos de PRESCOTT y UNDERWOOD, finales del siglo pasado (1897 y 1898), sobre los microorganismos y el proceso de esterilización en la industria conservera, así como otro casi contemporáneo (1896), de RUSELL, sobre las fermentaciones gaseosas también en la industria conservera. Luego siguen tres trabajos sobre recuento de gérmenes, uno sobre bacterias en la leche, por BREED (1911) y dos de HOWARD (1911 y 1917) sobre microorganismos en derivados del tomate. Siguen dos trabajos de BIGELOW (1920 y 1921) sobre tiempos de muerte térmica. Por el especial interés de los productos conservados en la industria de la alimentación se seleccionan otros cuatro nuevos trabajos en relación con la microbiología de conservas, uno de WEINZIRL (1919) sobre bacteriología de alimentos conservados, otro de CAMERON y WILLIAMS (1928) sobre termófilas en azúcar en relación a conservas y otros de ESTY y colegas (1925 y 1926) sobre el examen de alimentos conservados. Todavía queda por referir un trabajo sobre el *Byssochlamys fulva* cuatro trabajos sobre termorresistencia de varios gérmenes (un mohó anaerobio, bacilos ácido tolerantes y esporas de *B. botulinus*), otro sobre un estudio clínico y experimental del botulismo y por último otro respecto a la dependencia entre la acidez de los alimentos conservados y la eficacia de la esterilización, este último de BIGELOW y CATHCART (1921).

En un segundo grupo de temas o capítulo II, si vale el concepto, se seleccionan 8 trabajos originales que han supuesto primordiales contribuciones históricas hasta el actual conocimiento de los diversos factores envueltos en la transferencia calorífica en el interior de los envases, puesto que se refiere a casos de la industria conservera, de los que depende prácticamente la eficacia de la esterilización comercial. Estos trabajos abarcan desde el clásico de THOMPSON (1911) sobre las relaciones tiempo-temperatura hasta uno más reciente de ECKLUND (1952) en el que se describen la técnica experimental para medir la

penetración térmica, se comentan los factores que en esta penetración influyen y se hace un análisis de la forma de conjugar los datos de penetración con los tiempos de muerte térmica. Cualquiera de los restantes trabajos incluidos en el Capítulo son trascendentales, piénsese en el de BIGELLOW y colegas (1920) que en su día constituyó el *Boletín N.º 16-L* del Laboratorio de Investigación de la *National Canners Association*, con 130 provechosas páginas en el que se desarrollaron los más diversos puntos sobre penetración térmica: métodos y aparatos de medida, curvas de penetración, influencia del enfriamiento, esterilización en vapor seco y en agua, distribución de temperaturas en los medios esterilizantes y en los productos tratados, influencia de la rotación, datos particulares para los diversos elaborados, no descuidando conclusiones generales sobre la forma de calcular teóricamente curvas de penetración o de interpretar tales curvas para la deducción de tiempos de destrucción de microorganismos. Se recogen luego dos trabajos de MAGOON y CULPEPPER, uno de 1921 que constituyó el *Bol. n.º 956* del *U. S. Department of Agriculture* sobre los factores que afectan a los cambios de temperatura en el interior del envase de conservas vegetales durante el proceso de esterilización térmica (características del envase, naturaleza del líquido de gobierno, temperatura del medio esterilizante, etc.) y otro de 1922 (que constituyó el *Bol. n.º 1022* del citado Departamento) en el que se estudian las consecuencias de la temperatura inicial de un elaborado en el momento del cierre, sobre las variaciones de presión, vacío y temperatura del interior y contenido del envase durante el proceso térmico de esterilización. Todavía se recogen dos trabajos sobre detalles instrumentales para las medidas de penetración, uno de FORD y OSBORNE (1927) y otro de ECKLUND (1949) ambos sobre termopares.

En el Capítulo tercero o tercer grupo de trabajos se reúnen aquellos que se refieren al cálculo de procesos entendiendo bajo este concepto la deducción de unas condiciones de seguridad para el logro de la destrucción térmica de los microorganismos más resistentes para cada producto alimenticio teniendo en cuenta los datos de velocidad de destrucción, y la velocidad de transferencia calorífica en el producto de que se trata o en la forma de presentación en que se encuentra. Después de BIGELLOW y otros que calculan procesos a base de determinar índices de letalidad y curvas tiempo-temperatura, es BALL el que introduce el cálculo directo de procesos por tratamientos matemáticos que sucesivamente han ido simplificándose por el propio BALL. En todos los supuestos se partía de características determinadas en un punto, generalmente el centro geométrico, y es STUMBO el que primero introdujo el concepto de integración esterilizante, cuyo cálculo ha sido mejorado por HICKS. Sin duda todos los supuestos hechos sobre un tipo único de gérmenes muestra sus defectos que surgen de la variable y específica resistencia térmica de los gérmenes existentes o a consecuencia de algunos efectos biológicos que pueden presentarse, por ejemplo a causa de una disminución del poder germinativo mostrado por microorganismos que no hayan llegado a destruirse en el proceso térmico empleado. Los trabajos que se han recogido en este capítulo además del original de BALL (1923-24) sobre cálculo de tiempos necesarios para la esterilización eficaz de cada producto, son uno de OLSON y STEVEN (1939) sobre nomogramas para el cálculo gráfico de procesos en alimentos no ácidos y también el de STUMBO (1948) en el que se hacen consideraciones bacteriológicas en relación con el cálculo de procesos; también se incluye un trabajo de HICKS (1952) sobre ad-

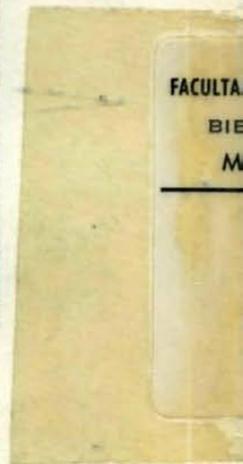
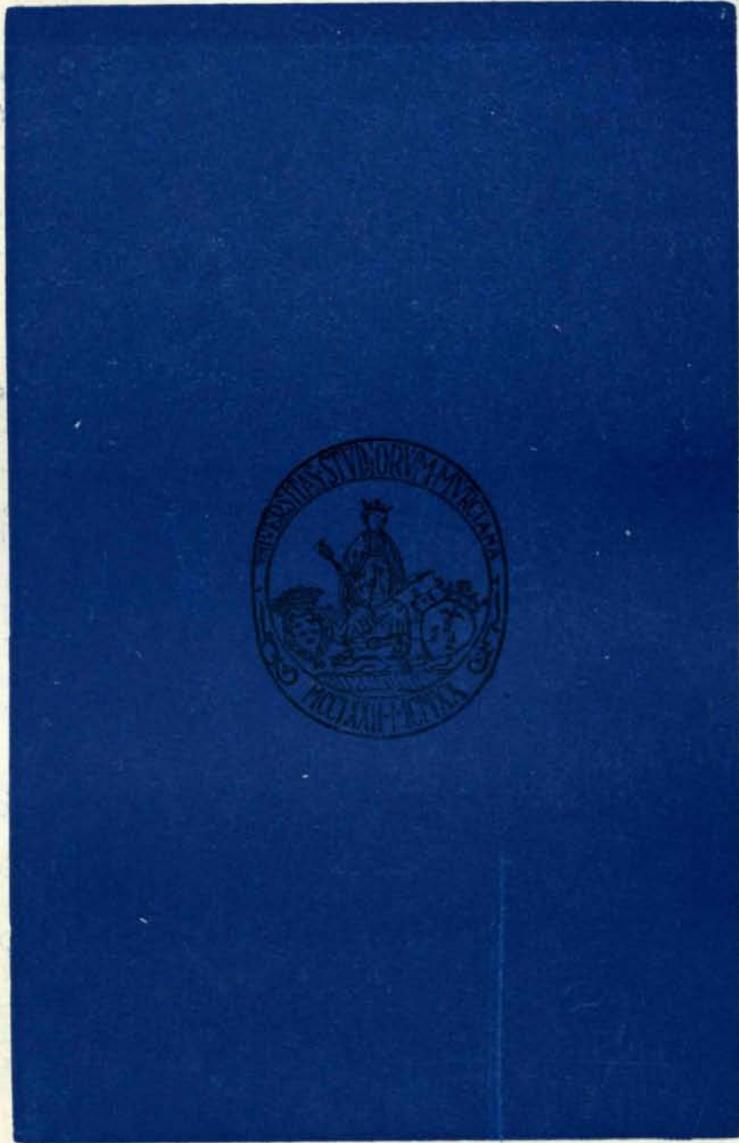
vertencias en relación con el cálculo teórico de procesos para la industria conservera y otro de KNOCK (1954) relativo a la predicción del repuntado en guisantes en conserva.

Por último, en un cuarto capítulo, que los autores llaman de adaptación a las condiciones comerciales, se han seleccionado una serie de trabajos en los que se describen los más importantes pasos conseguidos en orden a la esterilización más eficaz. Buena prueba son el trabajo de MARTIN (1948) en el que queda bien descrito el método de esterilización relámpago y de envasado aséptico, el de WILBURG (1949) sobre los factores que influyen en el proceso en autoclaves con agitación, el de CLIFCORN y colegas (1950) sobre un nuevo sistema de agitación («end-over-end») en la esterilización de conservas y otro de WILSON (1953) también referentes a autoclaves con agitación. El capítulo termina con un comentario de LAWLER, aparecido en *Food Engineering* de marzo de 1960 sobre la industria conservera francesa aludiendo en él al esterilizador hidrostático de CARVALLO, tipo que hemos defendido muchas veces por su eficacia y buenas características y que debíamos aun defender más por el imperativo patriótico de haber sido inventado por un español.

La presentación de la obra es magnífica como ya es característico en todas las publicaciones de AVI y en lo referente a tipografía no cabe aquí hablar de ello por tratarse de la excelente reproducción de publicaciones variadas en el tiempo y en la fuente. En relación a su contenido creemos haber hecho algo útil y suficiente al dar cuenta, aunque simplemente enumerativa, de los trabajos incluidos. La dedicatoria al Prof. PROCTOR, Jefe del Departamento de Tecnología de Alimentos del *Massachusetts Institute of Technology* es un buen homenaje de los autores, exdiscípulos de éste y actuales colegas, unos en California y otros en Massachusetts.

G. Guzmán (*)

(*) Investigador del C.S.I.C.—Centro de Investigación de Frutos y Conservas del Patronato «Juan de la Cierva» y Departamento de Conservas e Industrias Agrícolas del I.O.A.T.S., Murcia.



Depósito Legal MU. 17-1958

Imp. Suc. de Nogués.-Murcia

UNIVERSIDAD DE
MURCIA

